

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ***Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко***СОДЕРЖАНИЕ**

I. Введение	283
II. Методы определения поверхностной энергии твердых тел	285
III. «Естественная» шероховатость» поверхности кристаллов	295
IV. Изменение профиля поверхности моно- и поликристаллов	300
V. Развитие межзеренных канавок термического травления	314
VI. Жидкие пленки на поверхности кристаллических тел	320
VII. Заключение	324
Цитированная литература	324

I. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы поликристаллического образца, часть поверхности которых ограничивается собственными парами, насыщающими пространство вокруг поликристалла, находятся в условиях, существенно отличных от тех, в которых находятся кристаллы внутри образца. Одна из причин, обусловливающих это различие, заключается в том, что усредненная по всем ориентациям удельная поверхностная энергия на границе разориентированных кристаллов (зерен) существенно меньше удельной поверхностной энергии кристалла на границе с собственными парами.

Другое обстоятельство, в силу которого кристаллы, имеющие границу с вакуумом, находятся в специфических условиях, заключается в том, что в отличие от процессов, происходящих в объеме, процессы, происходящие на поверхности, могут быть обусловлены поверхностной миграцией атомов и взаимодействием их с собственной и чужой газовой фазами.

В случае, когда поликристаллический объект свободен от различного рода внутренних макроскопических дефектов и микроискажений, наличие избыточной свободной энергии, величина которой определяется суммой энергии собственно поверхности поликристалла и энергии поверхности раздела между элементами структуры (зерна, мозаичные блоки и др.), явится единственным обстоятельством, стимулирующим процессы приближения поликристалла к истинному равновесию, т. е. превращению его в монокристалл с равновесной огранкой. В этом случае избыточная энергия внутренних границ будет стимулировать процесс собирательной рекристаллизации, а избыточная энергия свободных поверхностей, влияя и на кинетику рекристаллизации, будет определять некоторые специфические «поверхностные явления», описание которых и посвящена данная статья.

В случае однокомпонентных систем изложенные соображения, разумеется, справедливы безотносительно к тому, при какой температуре находится кристалл. Нас, однако, в дальнейшем будут интересовать процессы, происходящие при высоких температурах, несколько ниже температуры плавления, когда все процессы активизированы значительной диффузионной подвижностью атомов и во многих случаях значительной упругостью паров.

Направление процессов, которые при повышенных температурах самопроизвольно происходят на поверхности кристаллических тел, в общем случае определяется стремлением к минимуму свободной поверхностной энергии, т. е. величины $E = \iint \sigma_S(n) dS$ (при условии $\iint Z(x, y) dx dy = \text{const}$, $Z = Z(x, y)$, — уравнение поверхности кристалла), где $\sigma_S(n)$ — поверхностная энергия, зависящая от направления (n — нормаль к поверхности кристалла). Конечным результатом этой тенденции, как уже указывалось, является формирование монокристалла равновесной формы.

На пути к конечному (истинному) равновесию, когда реализуется абсолютный минимум величины E , могут возникать промежуточные состояния, переход в которые сопровождается частичным выигрышем энергии. В различных условиях эти процессы могут выглядеть существенно различно и сопровождаться такими явлениями, которые при неглубоком их анализе могут казаться взаимоисключающими.

Имея в виду, что величина σ_S в кристаллических телах анизотропна, можно, формально читая выражение $E = \iint \sigma_S(n) dS$, определяющее общую поверхностную энергию кристаллического тела, указать на две существенно различные тенденции, ведущие к возникновению промежуточных состояний.

Во-первых, энергетически целесообразным может оказаться уединение (развитие) поверхности в связи с появлением граней с малой свободной поверхностной энергией. Эта возможность является следствием того, что в случае, когда σ_S анизотропно, минимум поверхности и минимум свободной поверхностной энергии реализуются не совместно.

На пути к уменьшению свободной поверхностной энергии может иметь место возникновение «естественной шероховатости» на полированной поверхности произвольного сечения поликристалла или монокристалла. К этой же группе явлений следует отнести возникновение на поверхности поликристалла так называемых «канавок термического травления» и «ямок термического травления», в местах пересечения межзеренных границ и отдельных линий дислокаций с поверхностью образца.

Во-вторых, может оказаться, что уменьшение поверхности будет именно тем процессом, который в основном обеспечит уменьшение свободной поверхностной энергии. Тенденция к уменьшению свободной поверхности наиболее отчетливо будет выражена тогда, когда в исходном состоянии поверхность объекта значительно развита искусственно. Эта тенденция проявляется в процессах сглаживания («заличивания») случайных или преднамеренно созданных дефектов поверхности, сглаживания царин. К этой группе явлений относится, в частности, известный процесс «сфероидизации» дисперсных металлических порошков со значительным количеством игольчатых выступов, имеющих дендритную форму¹²³.

В реальных случаях тенденции к уменьшению и развитию поверхности реализуются одновременно так, что на профиле сглаживающейся макроскопической царине (уменьшение поверхности!) могут возникать микроскопические ступени «естественной шероховатости» (увеличение поверхности!).

В стороне от двух указанных возможностей уменьшения свободной поверхностной энергии стоит еще одна, реализующаяся в непосредственной близости от температуры плавления. Эта возможность заключается в появлении на свободной поверхности кристаллического тела жидкой пленки. В данном случае при неизменной величине свободной поверхности уменьшение поверхностной энергии обусловлено скачком величины σ_S при плавлении.

Состояние поверхности твердых тел, и в частности кристаллических, и явления, происходящие на свободных поверхностях, оказываются в высокой степени существенными для многих процессов, которые, в частности, происходят при высоких температурах, когда диффузионная подвижность атомов и упругость пара велики. В связи с этим укажем на такие явления и процессы, как поверхностная миграция атомов, взаимодействие свободной поверхности с газовой фазой (с собственной и посторонней), изменение физико-химических свойств поверхности, и в частности ее каталитической способности¹²⁴, и др. Значительную роль поверхностные явления играют в процессе спекания порошков (металлических и неметаллических), в процессе ползучести и разрушения твердых тел.

Явления, происходящие на свободных поверхностях кристаллических тел при высоких температурах, представляют особый интерес в связи с проблемой роста кристаллов. По образному выражению А. В. Шубникова, «весь объем кристалла некогда был его поверхностью», и это весьма полно определяет роль поверхностных явлений в становлении кристалла, свободного от дефектов структуры.

Процессы, происходящие на поверхности твердых тел при высоких температурах, весьма чувствительны к составу окружающей их газовой среды и (при прочих неизменных параметрах) к давлению собственных паров в пространстве, где находится кристалл. В данной статье рассматриваются лишь те процессы, которые происходят на поверхности однокомпонентных твердых тел, находящихся в равновесии с собственными парами. Многочисленные физико-химические процессы, обусловленные взаимодействием кристалла с различными газами (процессы окисления и др.), в статье не рассматриваются.

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При обсуждении явлений, происходящих на поверхности твердых тел, следует отличать работу, необходимую для создания единицы поверхности, от работы, необходимой для увеличения имеющейся поверхности на ту же величину (на 1 см²). Это означает, что необходимо различать поверхностную энергию и поверхностное напряжение соответственно.

Физически это различие восходит к тому, что при растяжении поверхности среднее расстояние между атомами в поверхностном слое будет изменено и соответственно будут изменены условия взаимодействия между ними. Связь между величиной поверхностной энергии (σ_S) и поверхностным напряжением (γ_S) определяется известным соотношением

$$\sigma_S = \gamma_S + S \frac{\partial \gamma_S}{\partial S}. \quad (1)$$

Обычно в случае жидкостей между величинами σ_S и γ_S не делают различия в силу того, что равновесная плотность жидкой пленки в приповерхностном слое устанавливается практически мгновенно, следуя за деформированием пленки, т. е. процесс деформирования идет так, что $\frac{\partial \gamma_S}{\partial S} = 0$. Но необходимо заметить, что и в случае жидкостей принципиально

мыслимы условия эксперимента, при которых процесс установления равновесной плотности атомов на поверхности, кинетика которого определяется подвижностью атомов, может не успевать за процессом увеличения поверхности, и в этом случае величина $\frac{\partial \gamma_S}{\partial S}$ будет отлична от нуля. В частности, например, это может иметь место при определении поверхностного натяжения вязких жидкостей с помощью метода распространения высокочастотных поверхностных волн. Таким образом, вообще говоря, различие между σ_S и γ_S может оказаться заметным в случае жидкостей и быть преобразимо малым для кристаллических тел, если измерения над ними производить при высоких температурах в течение длительного времени.

Обратимся к описанию экспериментальных методов определения величины коэффициента поверхностной энергии в твердых телах и результатов, полученных этими методами.

1. Метод «нулевой ползучести». Идея метода «нулевой ползучести» заключается в следующем. При высокой температуре

под влиянием сил поверхностного натяжения произвольная форма твердого тела должна преобразовываться в направлении уменьшения суммарной поверхностной энергии. Так, в частности, свободно подвешенный образец из тонкой проволоки или фольги должен сокращаться по длине. С другой стороны, под влиянием извне приложенной силы (F) фольга (или нить) может удлиняться вследствие вязкого течения. Очевидно, при некотором значении величины $F = F^*$ силы поверхностного натяжения будут скомпенсированы и скорость ползучести обратится в нуль. Экспериментально определенная F^* может являться источником сведений о величине поверхностного натяжения.

Заметим, что длинные нити (фольги) будут подвержены ползучести даже в ненагруженном состоянии, так как капиллярные силы осевого сжатия могут оказаться меньше, чем силы, обусловленные весом нити. В указанном смысле «длинной» следует считать нить, у которой давление, обусловленное силой тяжести (hqg), превосходит давление сжатия капиллярными силами, направленными вдоль оси ($\sim \frac{\sigma}{R}$), т. е. такую нить, для которой выполняется неравенство $\sigma_S/R < hqg$ или $hR > \sigma/qg$. Для медной нити $hR \geq 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2$. В записанных соотношениях h — длина нити, R — ее радиус, q — плотность.

Рассмотрим задачу о нулевой ползучести, имея в виду тонкую фольгу ($\omega \gg d$) (рис. 1). Скорость удлинения фольги определится соотношением

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{\eta} (P - P_S), \quad (2)$$

где $P = \frac{F}{S}$, $S = \omega d$ (ω — ширина, d — толщина фольги), а $P_S = P_x = 1/2(P_y + P_z)$, где $P_x = P_y = -\frac{2\sigma}{d}$; $P_z = 0$. Таким образом, при $\dot{\varepsilon} = 0$ $P_S = P^* = \frac{F}{\omega d}$ и

$$\sigma_S = \frac{F^*}{\omega}. \quad (3)$$

Соотношение (2) предполагает, что удлинение образца в процессе вязкого течения происходит равномерно по всей длине. В случае кристаллических

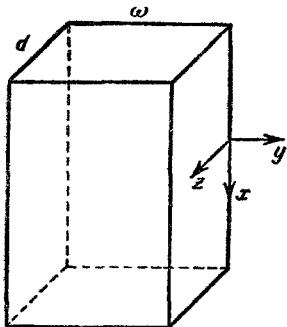


Рис. 1.

тел, подверженных вязкому течению, кинетика которого определяется уравнением (2), коэффициент вязкости при данной температуре не является однозначной характеристикой вещества, а зависит от геометрии образца, в частности, для поликристаллического образца — от линейных размеров зерен. Согласно Херингу¹, эта связь определяется соотношением вида

$$\eta \simeq A \frac{T \bar{L}^2}{D}, \quad (4)$$

где \bar{L} — средний линейный размер зерна, T — абсолютная температура и D — коэффициент диффузии, экспоненциально возрастающей с температурой, а $A = k/\Omega$ (k — постоянная Больцмана, $\Omega = \delta^3$, δ — межатомное расстояние). Соотношение (4) вытекает из следующих представлений о механизме вязкого течения кристаллических тел. В теле, подверженном макроскопически однородным, но неизотропным напряжениям, к различным участкам поверхности элементов структуры (блоки, зерна) приложены различные нормальные напряжения ($P_{\text{н.н.}}$), в связи с чем вблизи этих поверхностей возникает различное пересыщение вакансиями, величина которого пропорциональна $P_{\text{н.н.}}$:

$$\Delta \xi \simeq \xi_0 \frac{\Omega}{kT} P_{\text{н.н.}} \quad (5)$$

Под влиянием возникших градиентов в пределах каждого элемента структуры возникают диффузионные потоки вакансий (или, что то же, потоки атомов в противоположных направлениях). Эти потоки приводят к изменению формы элементов структуры. Самосогласованное изменение их формы*) и приводит к макроскопическому изменению формы образца,

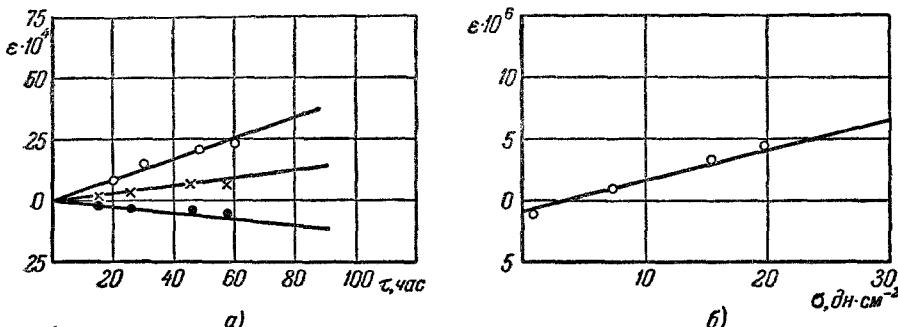


Рис. 2. Экспериментальные данные, полученные в опытах по определению поверхностного натяжения методом «нулевой ползучести»³.

а) Зависимость относительного удлинения от времени при различных нагрузках; ○ — $1.94 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$; × — $0.910 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$; ● — $0.044 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$. б) Зависимость скорости ползучести от напряжения.

т. е. к его диффузионно-вязкому течению**). Существенная особенность диффузионно-вязкого течения реальных кристаллических тел заключается в том, что, как и в случае аморфных, оно осуществляется при сколь угодно малых напряжениях, т. е. является эффектом непороговым. Именно поэтому оно может быть использовано для нахождения Q_S методом нулевой ползучести, который впервые был предложен применительно к аморфным

*) Последовательная математическая теория диффузионно-вязкого течения реальных кристаллических тел развита в работе И. М. Лифшица¹²⁶.

**) В случае нитей и фольг, у которых в сечении имеется одно зерно («bamбуко-вая» структура), процесс ползучести часто сопровождается взаимным смещением зерен, т. е. развитием свободных поверхностей образца за счет уменьшения площади межзеренных границ^{2, 4, 6}. Это явление можно учесть при вычислении Q_S .

телам. Соотношение (4) было подтверждено во многих экспериментальных работах²⁻⁵.

Идея метода «нулевой ползучести» используется давно. Тамман и сотр.^{7,8} этим методом определяли поверхностное натяжение аморфных тел. В последние годы этот метод широко применялся для определения коэффициента поверхностного натяжения металлов. В проводившихся опытах использовались фольги^{6,110} и тонкие проволочки⁹.

Типичные экспериментальные кривые, полученные в опытах по определению поверхностного натяжения методом «нулевой ползучести», изображены на рис. 2, из которого очевидно следует, что взаимная компенсация внешних сил и сил поверхностного натяжения имеет место и может быть использована для определения величины σ_S (табл. I).

Таблица I
Данные о σ_S , полученные методом «нулевой ползучести»

Металл	$T, ^\circ C$	$\sigma_S, \frac{erg}{cm^2}$	Литера- тура	Примечание
Медь	950	1420±20	9	Предельные значения получены на образцах различной толщины
	1000	1410±40	9	
	1050	1390±10	9	
	960	1680	3	
	975	1680	3	
	1002	1680—1800	3	
	1024	1660—1740	3	
	1051	1690—1780	3	
	1250	1850	110	
	1452	1725	110	
Золото	920	1680	86	
	970	1280	86	
	1020	1400	86	
Серебро	700—850	1780±10	107	
	650—850	1140±35	106	

2. Метод разрушения (раскальвания) кристаллов. Известно большое количество попыток определения поверхностной энергии кристаллических тел, основанных на идеи, заключающейся в том, что работа, затраченная на разрушение кристалла, равна поверхностной энергии возникших при этом новых поверхностей, если разрушение было хрупким. Эти методы, в основном, были описаны в монографии Кузнецова¹⁶. Легко видеть, что значения поверхностной энергии, полученные в таких опытах, строго говоря, всегда недостоверны, так как некоторая, трудно контролируемая, часть затраченной работы выделяется в форме тепла при частичном деформировании кристаллов и идет на остающуюся в кристалле энергию пластической деформации. Наиболее надежный вариант метода определения σ_S , основанный на раскалывании кристалла, был предложен в 1930 г. И. В. Обреимовым¹⁷. Идея работы¹⁷ заключается в следующем. От кристалла по плоскости спайности отщепляется пластинка, которая под влиянием момента сил, действующего против сил поверхностного натяжения, частично изгибаются. Эта пластина может быть использована в качестве динамометра, измеряющего отщепляющее усилие. Действительно, работа, производимая моментом M , действующим у края пластины толщиной t (рис. 3), при удлинении области

отрыва на величину δx равна ¹⁸

$$M = \frac{\partial \delta \Phi}{\partial x} = M \delta x \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}.$$

Эта работа в условиях равновесия должна быть равна изменению поверхностной энергии системы, т. е. $2\sigma \delta x$. Учитывая выражение для момента, изгибающего пластинку (см.¹⁸), $M = \frac{Et^3}{12(1-\kappa^2)} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$, можно получить выражение для σ_S :

$$\sigma_S = \frac{Et^2}{24(1-\kappa^2)} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}, \quad (6)$$

которое использовалось в ¹⁷. В формуле (6) E — модуль Юнга, κ — коэффициент Пуассона, Φ — угол между касательной к изогнутому контуру отщепившейся пластинки и направлением движения устья развивающейся трещины.

В работах ^{17, 19, 116, 117} изучалось расщепление слюды, которая, как известно, обладает совершенной спайностью; при этом величина $\partial^2 \Phi / \partial x^2$ определялась с помощью интерферометрической методики. Предварительными опытами было показано, что при повторных расщеплениях, после слипания, работа отрыва оказывается такой же, как при первом отщеплении.

Как показали опыты Обреимова и Трехова ¹⁹, найденную с помощью этой методики работу образования 1 см^2 поверхности (в условиях расщепления слюды в воздухе равную $\sim 375 \text{ эрг/см}^2$) следует считать не мерой

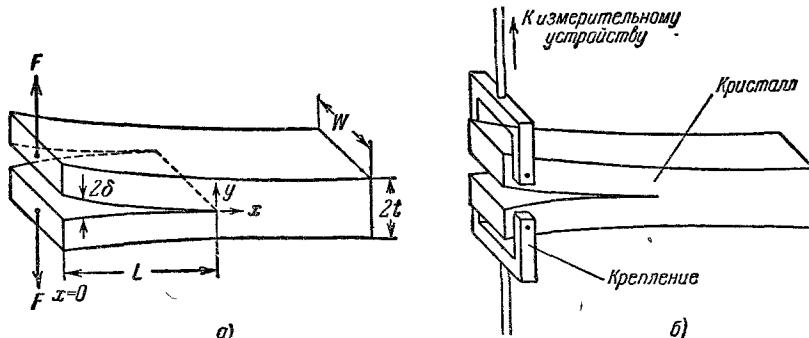


Рис. 3. Схема отщепления слоя от кристалла ¹⁸

истинной прочности кристалла слюды, а мерой адгезии абсорбированного слоя воздуха, прилипшего к слюде.

Методика раскалывания кристаллов недавно была успешно применена ¹¹⁸ для прямых измерений поверхностной энергии многих кристаллических тел. Основные измерения в работе ¹¹⁸ были выполнены путем принудительного расщепления кристалла вдоль определенного кристаллографического направления, которое осуществлялось вследствие развития предварительно созданной трещины.

Усилие (F), требующееся для развития трещины по схеме, изображенной на рис. 3, измерялось с помощью чувствительного динамометрического устройства.

В работе ¹¹⁸ убедительно показано, что в условиях, когда раскалывание осуществляется в области низких температур ($T = -195^\circ \text{C}$), энергия (dW), затрачиваемая на удлинение трещины на величину dL , состоит из двух слагаемых — прироста упругой энергии откальзывающихся половинок кристалла (dW_u) и свободной энергии образовавшихся

поверхностей (dW_s): $dW = dW_u + dW_s^*$). Полная упругая энергия откальвающихся половинок кристалла оказывается равной $W_u = \frac{F^2 L^3}{6EI}$, где E — модуль Юнга, а $I = \frac{\omega t^3}{12}$, ω — ширина образца. Отсюда $dW_u = \frac{F^2 L^2}{2EI} dL$.

Величина $dW = F d\delta_0$, где $\delta_0 = \frac{\partial W_u}{\partial F} \Big|_{x=0} = \frac{FL^3}{3EI}$. Таким образом $dW = \frac{F^2 L^2}{EI} dL$. Учитывая записанные соотношения и то, что $dW_s = \sigma_s \omega dL$, легко получить

$$\sigma_s = \frac{6F^2 L^2}{E \omega^2 t^3}. \quad (7)$$

Принципиально соотношения (6) и (7) эквивалентны, так как получены из одинаковых предпосылок. Удобство соотношения (7) заключается в том, что измерение величины σ_s сводится к измерению F и L , что может быть сделано с большой точностью**).

С помощью описанной методики Гилман¹¹⁸ измерил поверхностную энергию многих кристаллов с различным типом связи — ионной, металлической или ковалентной связью.

В работе¹¹⁸ измерены поверхностные энергии в монокристаллах следующих веществ: LiF(100), MgO(100), CaF₂(111), BaF₂(111), CaCO₃(100), Si(111) и Zn(0001). Результаты работы¹¹⁸, полученные в опытах при $T = -196^\circ\text{C}$, приведены ниже:

Вещество	LiF (100)	MgO (100)	CaF ₂ (111)	BaF ₂ (111)	CaCO ₃ (100)	Si (111)	Zn (0001)
$\sigma_s, \text{ эрг/см}^2$	340	1200	450	280	230	1240	105

Полученные значения σ_s , в частности для LiF и MgO₂, находятся в хорошем согласии со значениями, следующими из теории ионных решеток.

3. Метод «нейтральной капли». Величина σ_s может быть определена по данным о равновесной форме жидкой капли другого вещества (B), которая расположена на поверхности изучаемого твердого тела (A)^{120, 121}. В случае, когда капля имеет равновесную форму, точка O (рис. 4, a) должна быть неподвижной. Из условий равенства нулю суммы проекций на ось x и ось y сил, приложенных к точке O , следует формула, связывающая величину σ_s с величиной σ_B и углами α и β (см. рис. 4, a):

$$\sigma_s = \sigma_B (\cos \alpha + \operatorname{ctg} \beta \sin \alpha). \quad (8)$$

Поверхностное натяжение жидкости вещества B может быть независимо определено с большой точностью, а углы α и β определяются металлографически в плоскости сечения капли, перпендикулярного к поверхности вещества A , после застывания капли.

*) Формально говоря, надо бы было еще учесть кинетическую энергию, связанную с перемещением откальвающихся половинок кристалла, и энергию, связанную с возможным их пластическим деформированием. Оценки, содержащиеся в¹¹⁸, и специально проводившиеся эксперименты¹¹⁹ свидетельствуют о преенебрежимой малости этих величин.

**) В связи с тем, что, как об этом сообщается в работе¹¹⁸, продвижение устья трещины происходит скачкообразно, в качестве величины F бралось то критическое значение, при котором осуществляется очередной скачок. Подробно дислокационные эффекты в устье трещины спайности (случай ионных кристаллов) исследованы в работе¹²⁵.

Метод «нейтральной капли» экспериментально был использован Мазац и Каменской¹²⁰, определившими поверхностное натяжение железа в γ -фазе. В качестве вещества жидкой «нейтральной капли» ими был избран свинец, растворимость которого в железе практически равна нулю. Форма изучавшихся ими капель изображена на рис. 4, б.

Приняв $\sigma_B = 40 \text{ эрг}/\text{см}^2$ ¹²², авторы работы¹²⁰ нашли σ_S для железа при $T=920^\circ\text{C}$ равным $1645 \text{ эрг}/\text{см}^2$.

Обратим внимание на некоторые особенности описываемого метода. В отличие от случая, когда вещество A также жидкое и равновесная форма

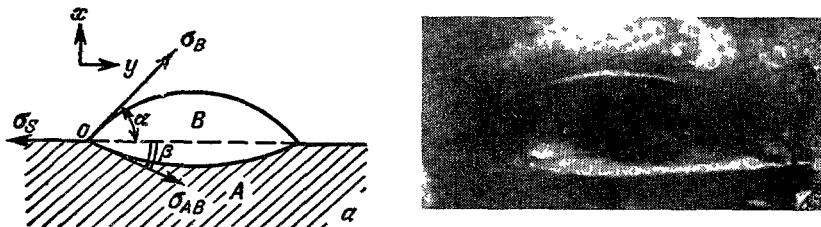


Рис. 4. а) Схематическое изображение «нейтральной капли» на поверхности образца б) Истинная форма «нейтральной капли» свинца на поверхности железа (см. 120).

капли вещества B может установиться практически мгновенно, установление равновесной формы на поверхности твердого тела вещества A будет происходить медленно потому, что образование прогиба (ямки!) в теле A под каплей ($\beta \neq 0!$) будет совершаться с помощью механизма, существенно более медленного, чем вязкое течение жидкости. В области высоких температур прогиб может образовываться с помощью диффузионного механизма. В этом случае направленный поток вакансий в область будущей «ямки» будет осуществляться под влиянием градиента концентраций вакансий $\Delta\xi/L$ (L — линейный размер капли), определяемого градиентом давления над плоской поверхностью A ($P_\infty=0$) и под поверхностью капли ($P_r \sim \frac{\sigma_B}{r} \sim \frac{\sigma_B}{L}$). Из сделанных замечаний следует, что время установления равновесной формы капли с уменьшением ее размера будет уменьшаться по двум причинам: из-за уменьшения диффузионного пути при переносе вещества из области «ямки» ($\tau \sim \frac{L^2}{D}$) и из-за увеличения градиента, определяющего этот перенос ($\Delta\xi \sim \frac{1}{L^2}$).

Время установления равновесной формы мелких капель может оказаться сокращенным в связи с тем, что, как и в случае залечивания мелких царапин (см. далее), заметный вклад в перенос вещества из области прогиба может наряду с объемной дать и поверхностная диффузия.

4. Метод растворения порошка. В этом методе величина σ_S находится по данным калориметрического определения разности теплоты растворения дисперсного порошка (q_r) и массивного кристалла той же массы (q_0). При этом предполагается, что кристаллическая решетка в порошках равновесна и экспериментально наблюдаемое различие теплот растворения обусловлено лишь выделением поверхностной свободной энергии порошинок. Очевидная связь между поверхностной энергией вещества порошинок и дополнительным теплом, выделившимся при растворении дисперсных порошков ($\Delta q = q_2 - q_0$), записывается в виде

$$\sigma_S = \frac{\Delta q}{S}, \quad (9)$$

где S — исходная суммарная поверхность растворяющихся порошинок. В формуле (9) предполагается, что порошки монокристалльны, свободны от внутренних пор и границ раздела (типа межзеренных границ).

Эта методика, вообще говоря, может оказаться весьма чувствительной в случае дисперсных порошков, так как при надлежащей дисперсности порошков калориметрический эффект может быть достаточным для того, чтобы быть определенным с большой точностью, в частности при использовании ледяного калориметра²⁰. Действительно, даже при сравнительно крупных сферических порошках $R \sim 10^{-4}$ см и $\sigma_S \sim 10^3$ эрг/см²

$$\Delta q \simeq \frac{3\sigma}{QR} \sim 0,07 \text{ кал/г}$$

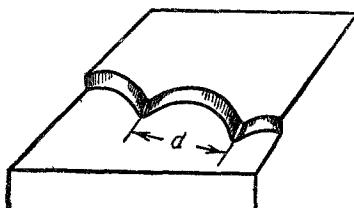
(Q — плотность)*).

Источник существенной погрешности в описываемом методе заключается в неточности определения суммарной поверхности порошков. Обычно делаемые предположения, что форма порошков сферическая и все порошки одинаковы, могут привести к большим ошибкам. Так, в работе²¹ для золота найдено заведомо заниженное значение $\sigma_S \sim 670$ эрг/см², что, видимо, связано с погрешностью в определении суммарной поверхности порошков.

В описываемом методе калориметрические определения должны сочетаться с непосредственным измерением интегральной поверхности порошка¹⁰⁹. Подчеркнем еще раз, что порошки, используемые в описываемом методе, должны быть предварительно тщательно отожжены ввиду необходимости освобождения кристаллической решетки от искажений.

Кроме описанных методов, могут быть указаны еще и другие, основанные на изучении кинетических явлений в твердых телах.

5. Метод ступеней роста и испарения. Рост кристалла из газовой фазы и его испарение, как известно, во многих случаях носят слоисто-спиральный характер¹⁰; при этом скорость перемещения изолированной ступени при данном отклонении упругости пара от равновесной определяется кривизной ступени и поверхностной энергией на границе ступень — газовая фаза.



Для определения величины σ_S удобно воспользоваться тем, что на поверхности роста часто наблюдаются заторможенные «покоящиеся» ступени, кривизна которых, следовательно, такова, что равновесная упругость пара вблизи поверхности ступени совпадает с упругостью пара

в пространстве, окружающем кристалл. Такие покоящиеся ступени, в частности, образуются, когда на пути движущейся ступени встречаются нерастворимые в кристалле тугоплавкие примеси, которые находятся на расстоянии $d < 2r^*$, где r^* — равновесный радиус критического зародыша ступени (рис. 5). Условия равновесия на торце изогнувшейся ступени можно записать в виде

$$\mu_r = \mu_q, \quad (10)$$

*) Как это показано в обзоре¹¹¹, для весьма дисперсных частиц величина σ_S может отличаться от значения, характерного для массивного металла. Приняв¹¹¹ $\sigma_{rs} = \sigma_{S\infty} \left(1 - \frac{2\gamma}{r}\right)$, где r — радиус порошки, γ — величина $\sim 2\delta$, легко видеть, что для того, чтобы σ_{S_r} и $\sigma_{S\infty}$ совпадали с точностью до 1%, надо, чтобы r было немногим меньше, чем 10^{-5} см.

где $\mu_r = \frac{\sigma_{\pi}(\varphi)\Omega}{l_r} + \mu_0$ — химический потенциал атома на изогнутой поверхности торца ступени и $\mu_q = kT \ln \frac{Pr}{P_0} + \mu_0$ — химический потенциал атомов в газовой фазе вблизи торца поверхности, $\sigma_{\pi}(\varphi)$ — линейная энергия торца ступени, расположенной под углом φ к границе кристалла — газовая фаза, l — длина торца ступени. При $l \gg \delta$ можно считать, что $\sigma_s(\varphi) \approx \frac{\sigma_{\pi}}{l}$ и, таким образом,

$$\sigma_s \approx \frac{r^* k T}{\Omega} \ln \frac{Pr}{P_0}. \quad (11)$$

В данном методе экспериментально должна быть найдена величина r^* при фиксированном значении давления паров в объеме, окружающем растущий или испаряющийся кристалл *).

В качестве варианта описанного метода может быть указана и иная возможность, заключающаяся в определении σ_s по кинетике залечивания царапины на поверхности монокристалла в случае, когда перенос вещества осуществляется через газовую фазу. В условиях, когда залечивание происходит в атмосфере собственных насыщенных паров, величина σ_s может быть определена из соотношения ¹²

$$\sigma_s = \frac{(2\pi m)^{1/2} (kT)^{3/2}}{4\Omega P_0} \frac{L^2}{\tau_{1/2}}, \quad (12)$$

где L — исходная ширина царапины, P_0 — равновесная упругость пара, $\tau_{1/2}$ — время полузалечивания царапины.

Оценки величины σ_s по данным сглаживания царапины были сделаны в работе ⁵⁹ **).

6. Метод конического образца. Непосредственно в этом методе определяется не σ_s , а величина σ_{SL} (межфазное поверхностное натяжение на границе жидкое — твердое) при температуре плавления, а σ_s определяется из соотношения ¹³

$$\sigma_s = \sigma_L + \sigma_{SL}. \quad (13)$$

Величина поверхностного натяжения жидкой фазы (σ_L) может быть определена многими методами и с достаточной точностью ¹⁴.

Возможность определения величины σ_{SL} основана в данном методе на том, что температура равновесия между твердой и жидкой фазами, т. е. истинная температура плавления, зависит от радиуса (r) кривизны границы (рис. 6). В случае цилиндрической границы отклонение истинной температуры плавления (T_r) от равновесной (T_∞) меняется по закону

$$\Delta T = \frac{T_\infty \sigma_{SL}}{\rho_S r q}, \quad (14)$$

*) Величина r^* может быть определена также на основании данных о зависимости скорости перемещения ступеней от их кривизны (v_r), так как $v_r = v_0(1 - \frac{r^*}{r})$ (см. 10).

**) σ_s может быть найдено не только по данным о времени полузалечивания, а с использованием всей кривой зависимости $h = \Phi(t)$ (h — глубина царапины). Уравнение соответствующей кривой приведено в работе ⁵⁹. Это — уточненный вариант описываемого метода.

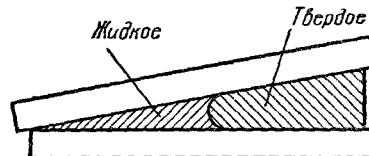


Рис. 6.

где $\Delta T = T_\infty - T_r$, T_∞ — температура фазового равновесия на плоской границе, T_r — температура фазового равновесия на границе, радиус кривизны которой r , σ_S — плотность твердой фазы, q — теплота плавления.

Весьма медленно нагревая конусный образец, заключенный между двумя плоскогармоническими пластинками из вещества, которое смачивается исследуемым веществом, можно экспериментально определить ширину конического зазора $h=2r$, где находится межфазная граница, которая с уменьшением величины ΔT перемещается в более широкую часть конуса так, что величина $h\Delta T$ остается постоянной:

$$h\Delta T = \frac{2T_\infty(\sigma_S - \sigma_L)}{\rho_S q} = H, \quad (14')$$

откуда

$$\sigma_S = \frac{\rho_S q}{4T_\infty} H + \sigma_L. \quad (15)$$

С помощью этого метода в работах^{13, 87} были найдены величины σ_S для нескольких органических соединений и льда. Экспериментальной разновидностью описанного метода является прием, когда исследуемое вещество заключается не между плоскогармоническими пластинками, а в конический капилляр. Строго говоря, в данном методе определяется не собственно σ_S , а его нижняя граница, так как в действительности справедливым является не соотношение (13), а $\sigma_S > \sigma_L + \sigma_{SL}$, о чем убедительно свидетельствует явление «наползания» жидкости на поверхность собственной твердой фазы¹⁵ (см. далее).

В описанном методе нам представляется наиболее интересным не столько определение величины σ_S , сколько определение σ_{SL} в точке плавления *). Эта величина (σ_{SL}), как известно, существенно влияет на кинетику кристаллизации.

7. Метод «заливающейся царапины». Известно, что при высокотемпературном отжиге кристалла в равновесных условиях, на поверхности которого нанесена царапина, последняя сглаживается; при этом для металлов, как правило, кинетика сглаживания определяется механизмом поверхностной диффузии. В этом случае, как показывает расчет⁵⁹, σ_S определяется соотношением

$$\sigma_S = \frac{kT}{16D_S \delta^4} \frac{L^4}{\tau_{1/2}}, \quad (16)$$

где D_S — коэффициент поверхностной диффузии, $\tau_{1/2}$ — время полузаглаживания, L — исходная ширина царапины.

В случае, когда сглаживание царапины определяется механизмом вязкого течения, величина σ_S будет определяться с помощью соотношения (см. далее формулу (53)),

$$\sigma_S = \frac{\eta L}{\pi \tau^*}, \quad (16')$$

где η — коэффициент вязкости, τ^* — время релаксации процесса сглаживания. Для аморфных тел η находится с достаточной точностью, что в основном и определяет точность в вычислении σ_S по (16').

8. Метод коалесценции пор. В пористом твердом теле при высокой температуре происходит процесс коалесценции пор, движу-

*) Погрешность в определении σ_S в описываемом методе по указанной причине может быть весьма значительной: $\sim \sigma_{SL}$ (см. далее).

щей силой которого является стремление к уменьшению свободной поверхности пор. Этот процесс осуществляется с помощью диффузионного механизма. Последовательная теория процесса диффузионной коалесценции была развита И. М. Лифшицем и В. Н. Слезовым²³. Ими было показано, что на далекой стадии процесса, когда установилось асимптотическое распределение пор по размерам, средний размер пор (\bar{R}) со временем меняется по закону

$$\bar{R}^3 = \frac{4}{9} D_0 a t, \quad (17)$$

где $a = \frac{2\sigma_S}{kT} \Omega$, D_0 — коэффициент объемной диффузии атомов. Из (17)

$$\sigma_S \approx \frac{9}{8} \frac{kT}{D_0 \Omega} \frac{\bar{R}^3}{t}. \quad (18)$$

Согласно (18) для определения σ_S необходимо экспериментально найти временную зависимость среднего размера пор в ансамбле пор, в котором происходит процесс коалесценции. Заметим, что зависимость $(\bar{R}) = \varphi(t)$ должна быть определена по поведению пор удаленных от границ — внешних и внутренних, так как соотношение (17) получено в предположении, что наблюдаемый ансамбль пор расположен в бесконечно протяженном монокристалле (см. 23).

Как следует из приведенного обзора экспериментальных методов, в настоящее время отсутствует метод, который надежно мог бы быть использован для экспериментального определения поверхностного натяжения в твердой фазе в широком диапазоне температур. Каждый из описанных методов практически ограничен либо температурой, либо величинами, которые экспериментально определяются с малой точностью.

Общим недостатком последних двух методов является то, что для определения величины σ_S необходимо знать величину коэффициента диффузии, который, как известно, в высокой степени структурно чувствителен и экспериментально определяется со значительной погрешностью.

Так как величина σ_S анизотропна, важным является развитие методов, дающих возможность определять зависимость σ_S от ориентации соответствующей плоскости. Первая попытка такого определения была предпринята в работе Микуры¹¹², который судил об анизотропии σ_S по форме канавок термического травления границы между материнским зерном и двойником отжига в металлах с кубической гранецентрированной решеткой (см. далее).

III. «ЕСТЕСТВЕННАЯ ШЕРОХОВАТОСТЬ» ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

1. Имея в виду общие соображения о том, что в кристаллических телах в связи с анизотропией коэффициента поверхностного натяжения минимум поверхности и поверхностной энергии реализуется несовместно, естественно ожидать, что в условиях равновесия с собственным паром поверхность произвольного сечения кристалла не сохранит исходную гладкость, заданную ей принудительно, а покроется системой ребристых ступеней. Представляется оправданным такую структуру поверхности называть «естественной шероховатостью». Заметим, что такая «естественная шероховатость», являющаяся совокупностью макроскопических ступеней на поверхности произвольного сечения кристалла плоскостью шлифа, отнюдь не совпадает с той атомарной шероховатостью кристаллических граней с малыми значениями поверхностной энергии, которая может возникать вследствие термических флуктуаций при высоких температурах²⁴.

Задача о стационарной форме макроскопических ступеней, формирующихся на безграничной кристаллической поверхности, произвольно ориентированной относительно элементов симметрии кристалла, т. е. описываемой сложными индексами, для двумерного случая рассмотрена в работе Лифшица и Чернова²⁵. Задача, решаемая в²⁵, формально сводится к отысканию такого профиля незамкнутого участка произвольного сечения кристалла $Y(x)$, для которого

$$\int [F(P) + \Lambda Y(x)] dx = \min, \quad (19)$$

где $F(P) = \sigma(P)(1+P^2)^{1/2}$, $\sigma(P)$ — удельная свободная поверхностная энергия, $P = Y'(x) = \tan \varphi$, Λ — множитель Лагранжа, возникающий вследствие учета того, что развитие ступеней шероховатости должно происходить при сохранении объема кристалла и имеет размерность давления.

Функция $Y(x)$ в общем случае должна быть непрерывной функцией, которая может иметь угловые точки. В случае трехмерной модели аналогичная функция $Z(x,y)$ должна иметь угловые точки и линии.

Анализ условий, обеспечивающих выполнение соотношения (19), приводит к заключению²⁵, что, когда равновесная форма кристалла обладает ребрами, кристаллическая грань произвольной ориентации должна быть совокупностью макроскопических ступеней, каждая из которых состоит из двух пересекающихся плоскостей. Эти плоскости ориентированы так же, как они ориентированы вблизи ребер в замкнутом кристалле, имеющем равновесную огранку. Важным следствием работы²⁵ является заключение о том, что макроскопические ступени «естественной шероховатости» могут возникать лишь при условии, когда равновесная форма кристалла обладает ребрами, причем эти ребра оказываются весьма устойчивыми по отношению к малым, но все же конечным отклонениям от равновесия. В случае, когда равновесная форма не обладает ребрами, макроскопическая шероховатость не будет возникать, несмотря на возможную анизотропию поверхностной энергии.

В работах^{10,25} указано, что при $T > 0$ будет происходить «размытие» ребер выпуклых двугранных углов на ступенчатом профиле «естественной шероховатости», а ребра входящих углов не будут размываться.

Рассмотрение стационарной задачи, предпринятое в работе²⁵, приводит также к заключению о том, что, так как энергия ребер пренебрежимо мала по сравнению с энергией граней, высоты макроскопических ступеней произвольны и сформировавшиеся размеры стабильны в том смысле, что самоизвольное слияние ступеней не должно иметь места.

Макроскопические ступени на поверхности произвольного сечения кристалла наблюдались в большом количестве экспериментальных работ²⁶⁻³⁵, однако практически ни одна из них не оставляет уверенности в том, что наблюдавшаяся структура поверхности соответствует равновесию, т. е. является «естественной шероховатостью» в обсужденном выше смысле.

Экспериментальная задача получения равновесных ступеней «естественной шероховатости» сродни известной задаче о получении кристалла равновесной формы. Монокристаллы, формирующиеся в реальных условиях роста, как правило, имеют форму, близкую к равновесной, однако не полностью совпадающую с ней, в связи с тем, что всегда условия эксперимента несколько отличны от тех идеальных, в которых могла бы сформироваться равновесная огранка.

Согласно Г. Г. Леммлейну³⁶, условия экспериментального получения кристалла равновесной формы, относящиеся и к случаю получения «естественной шероховатости», в основном заключаются в следующем.

Кристалл с равновесной огранкой должен быть получен не вследствие роста из газообразной или жидкой фазы, а вследствие процесса преобразования неравновесного кристалла в равновесный, которое должно происходить самопроизвольно в замкнутом объеме. Процесс преобразования формы кристалла будет продолжаться до тех пор, пока все поверхности, ограничивающие его, не будут иметь одинаковую растворимость (или упругость) пара.

Опыт, ставящийся с целью получить кристалл с равновесной огранкой, должен проводиться над кристаллами с малыми размерами *) при максимально высокой температуре, для того чтобы процесс преобразования неравновесной формы в равновесную происходил за разумное время. Решающим также является тщательное термостатирование системы **).

Опыты, в которых эти условия соблюдены наиболее полно, были выполнены Клией ³⁷, наблюдавшей преобразования кристаллов хлористого аммония, находившегося в замкнутой капельке раствора хлористого аммония. Экспериментируя с кристаллами, линейные размеры которых ~50 микрон, Клие удалось достоверно наблюдать равновесную огранку кристаллов хлористого аммония. Условия становления равновесной



Рис. 7: Выходы осей симметрии 2-го (a), 3-го (б) и 4-го(в) порядка после отжига полированных шаров, выточенных из монокристаллов ²⁷.

огранки достаточно полно соблюдаются и в случае роста «отрицательных кристаллов», т. е. микроскопических полостей, заполненных либо насыщенным раствором ³⁷, либо насыщенными парами ³⁸, как это, в частности, имеет место при образовании диффузационной пористости при взаимной диффузии металлов ³⁹.

*) Требование малых размеров кристалликов не обязательно для опытов, проводящихся с целью получения «естественной шероховатости», так как в этом случае характерный линейный размер для процессов переноса вещества определяется не размером кристаллика, а высотой отдельной ступени, которая, как показывает опыт, оказывается ~ 10^{-5} см.

**) Допустимое колебание температуры может быть оценено, исходя из требования, согласно которому изменение химического потенциала ($\Delta\mu T$), связанное со случаем изменением температуры (ΔT), должно быть значительно меньшим, чем разность химических потенциалов ($\Delta\mu$), определяющая поток, который преобразует форму кристалла. Из этого условия для случая кристаллика, находящегося в насыщенном растворе, легко получить, что $\Delta T \ll \frac{c}{(\frac{\partial c}{\partial T})_P} \frac{\Omega\sigma}{kT R}$. В общем случае тер-

мостатирование должно быть таким, чтобы поток растворения (или соответственно наращивания кристалла), обусловленный колебанием температуры, был малым по сравнению с потоком переконденсации.

2. Как уже упоминалось, практически все экспериментальные исследования, в которых изучалось строение поверхности со сложными индексами, не оставляют уверенности в том, что наблюденные в них структуры сформировались в равновесных условиях, т. е. когда $\mu_k = \mu_g$ (μ_k — химический потенциал атома кристалла, μ_g — химический потенциал атома в газовой фазе). В каждом отдельном случае причина неравновесности может быть различной. Имея это в виду, обратимся к рассмотрению отдельных работ.

Макроскопические ступени на поверхности произвольного сечения кристаллов экспериментально наблюдались во многих работах, где равновесие между кристаллом и газовой средой заведомо не было обеспечено.

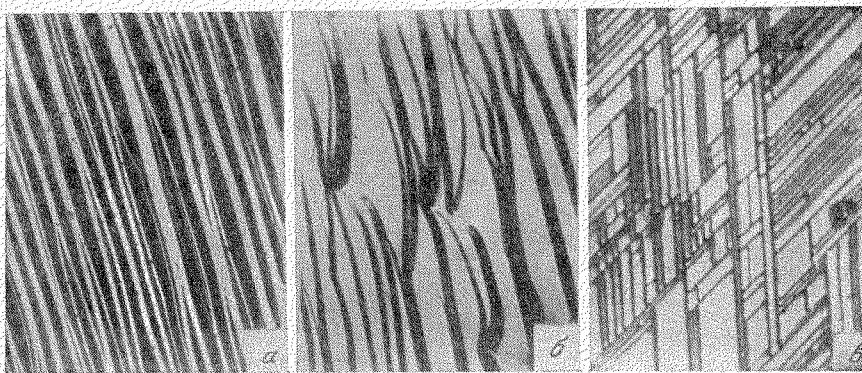


Рис. 8. Вид поверхности монокристалла серебра после отжига на воздухе в течение 150 часов, $T=900^\circ\text{C}$ ³³.

а) Поверхность шлифа расположена под углом 20° к грани (100). б) Поверхность шлифа под углом 3° к (100). в) Поверхность шлифа под углом 7° к (111).

В частности, к этой группе работ следует отнести широкоизвестную работу Лукирского²⁷. В этой работе было показано что на полированных поверхностях шаров или цилиндров, выточенных из монокристаллов NaCl, после отжига появляются неровности.

Как это видно на рис. 7, а, б, в, на поверхности шара возникают блики, соответствующие выходам осей симметрии 2-го (а), 3-го (б) и 4-го (в) порядка. Аналогичные наблюдения содержатся также в работе⁴⁰, в которой проводились подобные опыты на сферических монокристаллах меди.

В связи с опытами, описанными в²⁷ и⁴⁰, проводившимися при высокой температуре, укажем также известный опыт Шаскольской—Шубникова¹⁰⁸, которые наблюдали преобразование формы монокристалла алю-

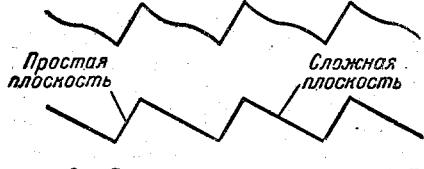


Рис. 9. Схема последовательного развития ступеней шероховатости по³³.

миниевых квасцов из сферической в октаэдрическую. Этот процесс в опыте Шаскольской—Шубникова проходил при периодических специально созданных колебаниях температуры.

Макроскопические ступени и спирали на поверхности кристаллов, проходивших высокотемпературный отжиг в заведомо неравновесных

условиях, наблюдалась в работах Амелинкса⁴¹ (на фтористом литии), Менцеля⁴² (на меди), Эванса⁴³ (на титане), Данна и Вальтера⁴⁴ (на кремнистом железе), Одинга и Лозинского⁵ (на вольфраме) и др.

В стороне от этой группы исследований стоят работы, в которых образцы отжигались в агрессивных средах (Шаттлворс³², Мур³³, Хондропс и Мур⁴⁶). Наиболее подробными из этих работ являются исследования Мура³³, который изучал развитие шероховатости на поверхности серебра при отжиге его в воздухе. Характерные структуры, наблюдавшиеся Муром, изображены на рис. 8.

Основные наблюдения, сделанные Муром в этой работе, заключаются в том, что одна из плоскостей, ограничивающая ступень, является простой в том смысле, что аналогичная плоскость представлена в равновесной огранке кристалла, а вторая — сложная и состоит из большого коли-

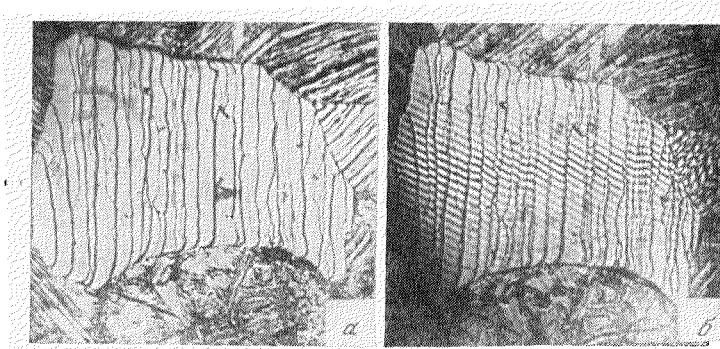


Рис. 10. «Естественная шероховатость» на поликристалле меди после отжига в атмосфере собственных паров при $T=950^\circ$, $t=3$ час.

а) Вид ступеней на одном из зерен. б) Интерференционная картина $\times 270$ ²⁸.

чества мелких ступеней. Согласно Муру³³, процесс развития ступеней на поверхности серебра, отжигаемого в воздухе, происходит так, как это изображено на рис. 9.

Совокупность наблюдений, сделанных в работе³³, Мур естественно объясняет стремлением системы к уменьшению общей свободной поверхностной энергии. Заметим, что в одной из последующих своих работ⁴⁷ Мур приходит к заключению, что наблюдавшаяся им шероховатость поверхности серебра наступает вследствие испарения, сопровождающегося убылью веса образцов, и не может быть объяснена соображениями об уменьшении поверхностной энергии.

Опыты, предпринимавшиеся с целью наблюдать собственно «естественную шероховатость», описаны в работах^{28-30, 35, 48}.

В работе²⁹ изучалось развитие «естественной шероховатости» (рис. 10) на поверхности поликристаллов меди. С целью обеспечения замкнутости объема образцы при отжиге заворачивались в медную фольгу.



Рис. 11. Зародыши ступеней «естественной шероховатости» на меди $\times 500$ ²⁹.

В этой работе было показано, что развитие ступеней шероховатости происходит во времени. Особенность наблюденной кинетики²⁹ заключается в том, что на раннем этапе процесса еще не сформировавшиеся ступени носят прерывистый характер (рис. 11). На основании этого наблюдения в работе высказано предположение о зародышевом механизме процесса. Представление о зародыше ступени шероховатости кажется правомерным, так как в данном случае, подобно тому как это имеет место при фазовых превращениях, могут быть указаны причины, обусловливающие критический размер «живесспособного зародыша». Действительно, если, упростив наблюданную форму зародыша, представить ее в виде шатра, то критический размер зародыша-шатра определится конкуренцией между выигрышем поверхностной энергии в связи с появлением боковых поверхностей зародыша-шатра и проигрышем в связи с появлением торцевых поверхностей.

Исследование развития шероховатости поверхности произвольных сечений монокристалла NaCl в условиях, обеспечивающих неизменность веса образца, выполнено в работе⁴⁸. Высокотемпературный отжиг образцов производился в тщательно закрывающихся ампулах, выточенных из монокристаллов NaCl, и в открытых объемах, т. е. в условиях, когда испарение могло происходить естественно. Этими опытами было установлено, что поверхности естественного скола (100) после отжига в замкнутом и в открытом объемах остаются практически гладкими, в то время как плоскости типа (120), (130), (150) и (180) после отжига в замкнутом объеме без потери веса покрывались системой параллельных ступеней, геометрия которых была различной на поверхностях различных ориентаций (рис. 12, 18).

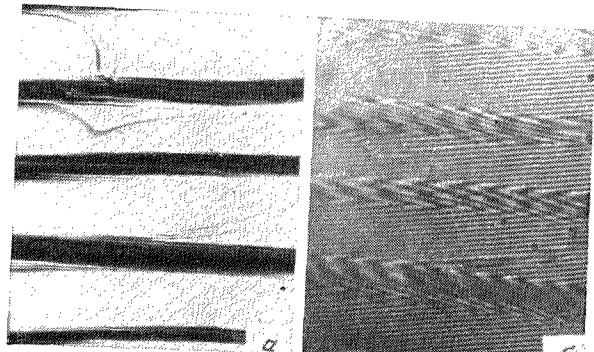


Рис. 12. Вид ступеней на плоскости (150) монокристалла каменной соли (a) и интерференционная картина⁴⁸ того же места (б) $\times 500$.

Эти наблюдения качественно свидетельствуют в пользу правильности представлений о том, что поверхность произвольного сечения кристалла, естественная огранка которого имеет ребра, при отжиге в равновесных условиях покрывается ступенями «естественной шероховатости».

IV. ИЗМЕНЕНИЕ ПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

1) При высокой температуре стремление к уменьшению свободной поверхностной энергии в поликристалле реализуется, как известно, в виде процесса собирательной рекристаллизации, вследствие которой средний размер зерен (L) увеличивается, а поверхность внутренних межзеренных границ (S) уменьшается, так что $S \sim \frac{1}{L}$.

Среди этому процессу является процесс изменения макроскопического профиля свободных поверхностей поликристалла. Как и в случае

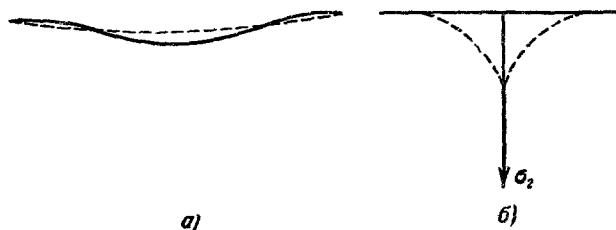


Рис. 13. Схема «сглаживания» царапины на поверхности кристаллического тела (а) и развития канавки термического травления в месте выхода межзеренной границы (б).

рекристаллизации, этот процесс приводит к уменьшению общей энергии границ, если в число границ включена и свободная поверхность. В случае монокристалла эта тенденция будет проявляться в сглаживании макроскопических дефектов поверхности. В поликристаллических образцах, кроме процесса сглаживания макроскопических неровностей поверхности, может происходить и другой процесс — развитие свободной поверхности в тех местах, где межзеренные границы пересекаются с поверхностью образца (развитие канавок термического травления). Термодинамическая целесообразность второго процесса обусловлена тем, что прирост энергии за счет увеличения внешней свободной поверхности компенсируется исчезновением части поверхности межзеренной границы.

Оба эти явления, схематически изображенные на рис. 13, а, б, осуществляются с помощью одних и тех же механизмов переноса вещества, и их кинетика описывается аналогичными уравнениями.

Имея в виду общность двух этих процессов — сглаживания макроскопических неровностей и появления макроскопических неровностей на выходе границ зерен на поверхности, — мы вначале изложим общую теорию изменения макроскопического профиля поверхности под влиянием сил поверхности натяжения с тем, чтобы далее применить ее к конкретным задачам о сглаживании макроскопических дефектов поверхности и о развитии канавок термического травления.

2) Следуя Маллинсу^{49,61}, рассмотрим изменение макроскопического профиля поверхности, предполагая, что в начальный момент времени поверхность имеет форму синусоидального гофра, расположенного вблизи плоскости XY (рис. 14):

$$Z = Z(x, 0) = a \sin \frac{2\pi}{L} x = a \sin \omega x. \quad (20)$$

В дальнейшем мы будем предполагать, что макроскопические неоднородности профиля являются малым отклонением от плоскости XY , чему формально соответствуют требования $a\omega \ll 1$ (см. (20)).

Изменение макроскопического профиля может осуществляться с помощью четырех различных механизмов: переноса вещества через газовую



Рис. 14. Схема поверхности, имеющей отклонение от идеальной гладкости в виде синусоидального гофра.

фазу, поверхностной диффузии, объемной диффузии и вязкого течения. Вне зависимости от того, какой из перечисленных механизмов в данных условиях окажется основным, направление процесса определяется стремлением к уменьшению общей свободной энергии внешних поверхностей и осуществляется он при сохранении объема образца.

Рассмотрим последовательно все перечисленные механизмы, предполагая, что поверхностная энергия изотропна.

1. Перенос вещества через газовую фазу. При данном механизме следует различать два предельных случая, которые реализуются при различных соотношениях между длиной свободного пробега молекулы в газе (λ^*) и характерным линейным размером неоднородности, который в случае синусоидального гофра имеет смысл половины длины волны (λ).

1) $\lambda^* \gg \frac{\lambda}{\omega} = \frac{\pi}{\omega}$. Этот случай имеет место, когда образец находится в равновесии с собственным паром в объеме, где давление постороннего инертного газа пренебрежимо мало.

Так как избыточное давление пара над изогнутой поверхностью связано с кривизной (K) известным соотношением Гиббса—Томсона

$$\Delta P = P_0 \frac{\sigma \Omega}{kT} K, \quad (21)$$

а количество частиц, попадающих на единицу поверхности из газовой фазы, в равновесных условиях определяется соотношением вида

$$n = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}, \quad (22)$$

то изменение формы макроскопического профиля будет определяться потоком частиц;

$$\mathbf{j} = \frac{\Delta P}{(2\pi mkT)^{1/2}} = P_0 K \frac{\sigma \Omega}{(2\pi m)^{1/2}(kT)^{3/2}}. \quad (23)$$

Скорость смещения профиля в точке вдоль нормали от центра кривизны (r_n) с величинами $\frac{\partial Z}{\partial t}$ и Z' связана очевидным соотношением:

$$r_n = \left(1 + Z'^2 \right)^{-1/2} \left(\frac{\partial Z}{\partial t} \right). \quad (24)$$

Так как $r_n = -j\Omega$, а $K = -Z''/(1 + Z'^2)^{3/2}$, то из (23) и (24) следует

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = AZ'', \quad (25)$$

где

$$A = \frac{P_0 \sigma \Omega^2}{(2\pi m)^{1/2}(kT)^{3/2}}.$$

Для случая, когда макроскопический профиль имеет форму синусоидального гофра (см. уравнение (20)), уравнение (25) перепишется в виде

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial t} \right) = -A\omega^2 Z. \quad (26)$$

2) $\lambda^* \ll \frac{\lambda}{\omega} = \frac{\pi}{\omega}$. Этот случай реализуется тогда, когда отжиг образца происходит в замкнутом объеме, заполненном инертным газом под значительным давлением. Кинетика процесса при этом будет определяться величиной коэффициента диффузии в газовой фазе (D_g) и градиентом равновесной концентрации пара над изогнутой поверхностью (\bar{n}).

Очевидно,

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -D_r \Omega \nabla n. \quad (27)$$

Так как $\nabla n = \frac{\nabla P}{kT}$, то, учитывая (27) и определение K из (21), можем написать

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -A' Z''. \quad (28)$$

В случае синусоидального гофра можно записать

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -A' \omega^3 Z. \quad (29)$$

В формулах (28) и (29)

$$A' = \frac{P_0 D_r \sigma \Omega^2}{(kT)^2}.$$

2. Поверхностная диффузия. Направленный поток поверхности диффузии осуществляется под влиянием градиента химического потенциала, зависящего от кривизны в точке контура. Добавка к химическому потенциальну в точке, где кривизна равна K , определяется соотношением

$$\mu(K) = K \sigma \Omega + \mu_0. \quad (30)$$

Скорость миграции атомов по поверхности может быть записана в виде

$$V = \frac{D_S}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial s} = -\frac{D_S \sigma \Omega}{kT} \frac{\partial K}{\partial s}, \quad (31)$$

где D_S — коэффициент поверхностной диффузии и s — длина вдоль профиля.

Скорость смещения контура рельефа в направлении к нормали в данной точке определяется соотношением

$$\dot{r}_n \approx -\frac{\partial j_S}{\partial s} \Omega \approx \frac{\partial}{\partial s} \left[\frac{D_S \sigma \Omega v}{kT} \frac{\partial K}{\partial s} \right] \Omega = \frac{D_S \sigma \Omega^2 v}{kT} \frac{\partial^2 K}{\partial s^2}, \quad (32)$$

где $v = 1/\delta^2$ — поверхностная плотность атомов. Из (32) в предположении, что $Z'^2 \ll 1$, можно получить

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -B Z''' \quad (33)$$

и в случае синусоидального гофра

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -B \omega^4 Z, \quad (34)$$

где

$$B = \frac{D_S \sigma \Omega^2 v}{kT}.$$

3. Объемная диффузия. В данном случае, как и в случае поверхностной диффузии, направленный поток вещества обусловлен градиентом химического потенциала и связанным с ним градиентом концентрации вакантных узлов кристаллической решетки:

$$j_0 = -D_v \frac{\partial}{\partial s} \Delta \xi, \quad (35)$$

где D_v — коэффициент диффузии вакансий, а

$$\frac{\partial}{\partial s} \Delta\xi = \frac{\partial}{\partial s} \Delta\mu \frac{\xi_0}{kT} = \frac{\xi_0 \sigma \Omega}{kT} \frac{\partial K}{\partial s}, \quad (36)$$

ξ_0 — равновесная концентрация вакансий в объеме.

Скорость смещения контура рельефа в направлении нормали к поверхности в данном случае определится соотношением

$$r_n = -j_0 = -\frac{D_0 \sigma \Omega}{kT} \frac{\partial K}{\partial s}, \quad (37)$$

где $D_0 = D_v \xi_0$ — коэффициент объемной самодиффузии. Учитывая выражение для K , из (36) находим

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -CZ'' \quad (38)$$

и для случая синусоидального гофра

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -C\omega^3 Z, \quad (39)$$

где $C = D_0 \sigma \Omega / kT$.

4. Вязкое течение. Дифференциальное уравнение, описывающее изменение макроскопического профиля поверхности под влиянием сил поверхностного натяжения, может быть последовательно выведено с использованием уравнения Навье — Стокса. Такое рассмотрение приводит к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -FZ' \quad (40)$$

и в случае синусоидального гофра

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -F\omega Z, \quad (41)$$

где $F = \frac{\sigma}{2\eta}$, η — коэффициент вязкости.

Приводя соотношение (41) без доказательства, заметим, что оно является выражением обычного закона вязкого течения ньютонаской жидкости, когда роль давления играет величина $\sim \frac{\sigma}{L}$, т. е. лапласовское давление.

Механизм вязкого течения может определять кинетику сглаживания макроскопических неровностей не только в случае аморфных, но и в случае кристаллических тел, для которых коэффициент вязкости оказывается зависящим от линейных размеров блоков, коэффициента объемной диффузии и определяется соотношением (4). Заметим, что роль этого механизма может оказаться существенной лишь при условии, когда безразмерное отношение $n - \frac{\bar{L}}{l} \ll 1$ (где \bar{L} — средний линейный размер блока, l — линейный размер неоднородности). В случае, когда $n \gg 1$, механизм диффузионно-вязкого течения практически не может иметь места, что естественно следует из природы процесса деформирования в рассматриваемом примере¹²⁷. В области высоких температур при $l \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$ см, как правило, должно выполняться неравенство $n \gg 1$. Исключение могут составить объекты, поверхность которых искажена шлифовкой и полировкой (см. далее).

Изложенное выше рассмотрение относилось к случаю, когда коэффициент поверхностного натяжения изотропен.

В случае многих кристаллов пренебрежение анизотропией коэффициента поверхностного натяжения недопустимо, так как именно анизотропия определяет своеобразную кинетику сглаживания поверхностного дефекта и промежуточные формы его профиля. В частности, при значительной анизотропии σ_s профиль дефекта не может оставаться плавным, как это предполагалось в предыдущем рассмотрении, и характеризоваться непрерывным изменением химического потенциала μ вдоль профиля дефекта, а, видимо, должен состоять из участков плоскостей, для которых σ и μ постоянны. (В случае произвольно ориентированной плоскости имеет смысл говорить о μ .)

Последовательное рассмотрение задачи о кинетике сглаживания дефекта на поверхности кристалла, когда анизотропией σ_s пренебрегать нельзя, в общем виде сложно и предполагает знание вида функции $\sigma(\phi)$. Для частного случая монокристаллов типа NaCl такая задача была рассмотрена в работе ⁵⁰.

В основу расчета, содержащегося в ⁵⁰, были положены следующие наблюдения, сделанные в опытах по сглаживанию царапин с тупым углом при вершине, написанных на поверхности естественного скола NaCl:

1) В процессе сглаживания риски в ее вершине начинает формироваться дно, являющееся плоскостью (100).

2) Уменьшение глубины риски, т. е. поднятие плоского дна, сопровождается увеличением расстояния между ее «берегами». Скорость процесса сглаживания определяется различием характеристик плоскости «дна»

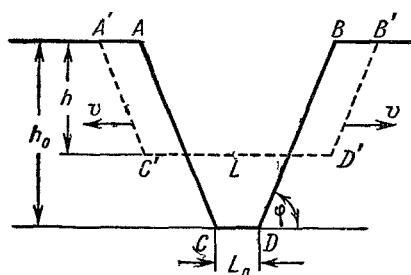


Рис. 15. Схема изменения профиля царапины на поверхности кристалла со значительной анизотропией поверхностной энергии.

и «берегов», о чем свидетельствуют опыты по сглаживанию рисок, различным образом ориентированных на поверхности (100) NaCl ⁵⁰.

Формулы, полученные в ⁵⁰, отличаются от приведенных выше лишь иным значением величины σ_s . В упрощающем задачу предположении, что в процессе сглаживания ориентация «берегов» остается неизменной (рис. 15), $\sigma(\phi) = \frac{2\sigma_1}{\sin \phi} - 2\sigma_0 \operatorname{ctg} \phi$, где σ_1 и σ_2 — соответственно удельная поверхностная энергия «берега» и «дна» риски.

Обратив внимание на то, что при всех рассмотренных механизмах дифференциальные уравнения, описывающие кинетику сглаживания профиля синусоидального гофра, имеют вид

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\gamma Z, \quad (42)$$

можно, сравнивая соответствующие величины γ , имеющие смысл обратного времени релаксации τ^* , обсудить вопрос об относительной роли каждого механизма.

Формулы, для характерных времен релаксации сведены в табл. II.

Таблица II

Характерные времена релаксации процесса
сглаживания дефекта поверхности

Механизмы	$\tau^* = \frac{1}{\gamma}$
Вязкое течение	$\tau_b^* = \frac{1}{F\omega} = \frac{\eta L}{\sigma\pi}$
Объемная диффузия	$\tau_0^* = \frac{1}{C\omega^3} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{kT}{\sigma\Omega} \frac{L^3}{D_0}$
Поверхностная диффузия	$\tau_s^* = \frac{1}{B\omega^4} = \frac{1}{16\pi^4} \frac{kT}{\sigma\Omega^2 v} \frac{L^4}{D_S}$
Испарение—конденсация	
а) $\lambda^* \gg \frac{\lambda}{2}$	$\tau_\Gamma^* = \frac{1}{A\omega^2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{(2\pi m)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma\Omega^2} \frac{L^3}{P_0}$
б) $\lambda^* \ll \frac{\lambda}{2}$	$\tau_{\Gamma'}^* = \frac{1}{A'\omega^3} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{(kT)^2}{\sigma\Omega^2} \frac{L^3}{P_0 D_S}$

Сравним вначале времена релаксации в случаях, когда процесс обусловливается поверхностной и объемной самодиффузией.

Соответствующее безразмерное отношение времен релаксации имеет вид

$$\frac{\tau_0^*}{\tau_s^*} = 2\pi \frac{\delta D_S}{LD_0}.$$

Для того чтобы роль объемного механизма была пренебрежимо малой, надо, чтобы выполнялось условие $\frac{\tau_0^*}{\tau_s^*} \gg 1$, из которого следует:

$L \ll 2\pi\delta \frac{D_S}{D_0}$. Численная оценка ($\delta \sim 10^{-7}$ см, $\frac{D_S}{D_0} \sim 10^5$) приводит к тому, что при $L \ll 5 \cdot 10^{-2}$ см роль механизма объемной диффузии можно пре-небречь.

Относительная роль механизмов поверхностной диффузии и недиффузионного переноса вещества через газовую фазу (когда $\lambda^* \gg \frac{\lambda}{2}$) может быть оценена с помощью безразмерного соотношения

$$\frac{\tau_s^*}{\tau_\Gamma^*} = 10^{-2} \frac{P_0 \delta^2}{D_S (mkT)^{1/2}} L^2,$$

из которого следует, что с увеличением характерного линейного размера гофра роль переноса вещества через газовую фазу возрастает. Численные оценки показывают, что для большинства металлов (Au, Pt, Ni, Cu) при $L \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ см роль «газового» механизма практически пренебрежима; она, однако, может оказаться определяющей для металлов с большой упругостью пара (Zn, Cd), для ионных кристаллов (NaCl, LiF и др.).

Возрастание роли механизма поверхностной диффузии по сравнению с ролью механизма объемной диффузии и механизма переноса вещества через газовую фазу с уменьшением характерного размера дефекта является следствием того, что диффузионный путь (для поверхностной

диффузии) уменьшается, в то время как поток вещества на единицу поверхности при двух других механизмах остается прежним. Последнее означает, что при некоторых линейных размерах дефекта (которые оценены выше) вклад объемной диффузии и переноса вещества через газовую фазу окажутся пренебрежимо малыми.

Относительная роль «газового» механизма может быть искусственно изменена созданием вокруг образца атмосферы инертного газа под определенным давлением. Потребовав равенства $\tau_s^* = \tau_g^*$, легко можно получить выражение для давления инертной атмосферы (P^*), при котором вклады «газового» и «поверхностного» механизмов будут равны:

$$P^* \approx \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \frac{L_0}{D_S} P_0. \quad (43)$$

Отчетливо зависимость относительного вклада различных механизмов в сглаживание синусоидального гофра от характерного линейного размера (длины волны) и температуры иллюстрируется рис. 16⁵¹. На рис. 16 для случая никеля изображены зависимости логарифма обратных времен релаксации процесса сглаживания гофра от температуры для механизмов поверхностной диффузии, объемной диффузии и переноса вещества через газовую фазу, когда $\lambda^* \gg \frac{\lambda}{2}$, и для трех различных длин волн гофра.

Из графика очевидно, что во всех рассматриваемых случаях вплоть до температуры плавления преимущественным является механизм поверхностной диффузии. Лишь в случае гофра с большой длиной волны ($\lambda > 150 \text{ мк}$) механизм переноса вещества через газовую фазу может оказаться преимущественным. Как уже указывалось, этот результат является следствием того, что с увеличением длины волны гофра путь переноса вещества механизмом поверхностной диффузии увеличивается, а поток вещества из газовой фазы остается неизменным (если образец не окружен инертной атмосферой под давлением).

Общие соотношения, полученные выше, могут быть использованы для описания процесса сглаживания макроскопических дефектов поверхности кристаллов.

Качественно тенденция к сглаживанию дефектов поверхности была экспериментально наблюдена давно. В частности, эту тенденцию описали Чалмерс и Шаттлворс⁵², наблюдавшие сглаживание дефектов на поверхности поликристалла серебра, Лукирский²⁷, описавший сглаживание царапин на поверхности монокристаллов каменной соли в процессе высокотемпературного отжига, и т. д.

Убедительной иллюстрацией обсуждаемого явления являются фотографии рис. 19, где показано, что в процессе длительного высокотемпературного отжига в атмосфере собственных паров макроскопические выступы (а) и впадины (б) на поверхности естественного скола NaCl сглаживаются.

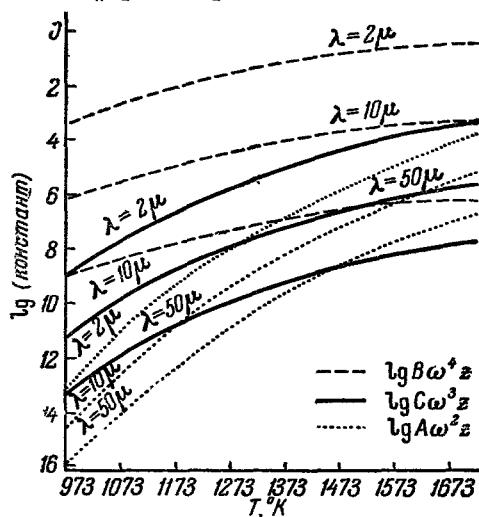


Рис. 16. Изменение с температурой относительного вклада трех механизмов переноса вещества при сглаживании поверхности⁵¹.

Имея в виду возможности сравнения расчета с экспериментальными результатами, рассмотрим решение уравнений (28) и (33) применительно

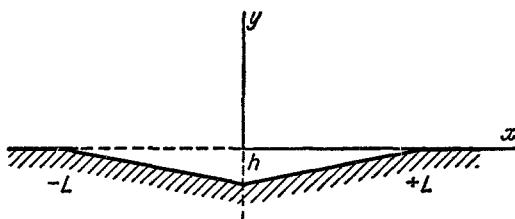


Рис. 17. Форма сечения риски на поверхности.

жить теорию сглаживания применительно к царапине определенной геометрии. Так как экспериментально изучавшиеся царапины имели малый линейный размер, случай объемной диффузии здесь не рассматривается.

В случае, когда заливание осуществляется с помощью механизма поверхностной диффузии, уравнение (33) должно быть решено при следующих начальных и граничных условиях:

$$\left. \begin{array}{l} Y(x, 0) = Y_0(x), \\ Y'(0, t) = 0, \\ Y'''(0, t) = 0^* \end{array} \right\} \quad (44)$$

Если иметь в виду исходную форму царапины, изображенную на рис. 19, общее решение уравнения (33) с учетом условий (44) можно записать в виде

$$Y(x, t) = -\frac{4h_0}{\pi l_0} \int_0^\infty \left(\frac{\sin \frac{kl_0}{2}}{K} \right)^2 e^{-BK^4 t} \cos Kx dx. \quad (44a)$$

Безразмерная глубина вдоль оси царапины согласно формуле (44a) записывается в виде

$$\frac{h}{h_0} = \varphi(\zeta) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\sin s}{s} \right)^2 e^{-\zeta s^4} ds, \quad (45)$$

где $\zeta = \frac{16Bt}{l_0^4}$ и имеет смысл безразмерного времени.

На рис. 21, а, б изображена форма изменяющегося со временем профиля риски в случае, если ее заливание осуществляется с помощью механизма поверхностной миграции и «переконденсационного» механизма.

При значении $\zeta \geq 1$ временная зависимость безразмерной глубины с достаточной степенью точности определяется с помощью асимптотического соотношения

$$\varphi(\zeta) \approx \frac{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}{2\pi} \zeta^{-1/4} \approx 0,58 \zeta^{-1/4}. \quad (46)$$

Таким образом, глубина риски меняется со временем по закону $h \sim t^{-1/4}$.

^{*}) Это условие означает отсутствие потока атомов в вершине царапины в течение всего процесса сглаживания.

к случаю царапины, нанесенной алмазным индентором на гладкую поверхность (рис. 17). Ввиду того, что данные о кинетике сглаживания царапины, имеющей определенную геометрию, могут являться источником сведений о коэффициенте поверхностной диффузии, нам представляется целесообразным изложить теорию сглаживания применительно к царапине определенной геометрии. Так как экспериментально изучавшиеся царапины имели малый линейный размер, случай объемной диффузии здесь не рассматривается.

В случае, когда заливание осуществляется с помощью механизма поверхностной диффузии, уравнение (33) должно быть решено при следующих начальных и граничных условиях:

$$\left. \begin{array}{l} Y(x, 0) = Y_0(x), \\ Y'(0, t) = 0, \\ Y'''(0, t) = 0^* \end{array} \right\} \quad (44)$$

Если иметь в виду исходную форму царапины, изображенную на рис. 19, общее решение уравнения (33) с учетом условий (44) можно записать в виде

$$Y(x, t) = -\frac{4h_0}{\pi l_0} \int_0^\infty \left(\frac{\sin \frac{kl_0}{2}}{K} \right)^2 e^{-BK^4 t} \cos Kx dx. \quad (44a)$$

Безразмерная глубина вдоль оси царапины согласно формуле (44a) записывается в виде

$$\frac{h}{h_0} = \varphi(\zeta) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\sin s}{s} \right)^2 e^{-\zeta s^4} ds, \quad (45)$$

где $\zeta = \frac{16Bt}{l_0^4}$ и имеет смысл безразмерного времени.

На рис. 21, а, б изображена форма изменяющегося со временем профиля риски в случае, если ее заливание осуществляется с помощью механизма поверхностной миграции и «переконденсационного» механизма.

При значении $\zeta \geq 1$ временная зависимость безразмерной глубины с достаточной степенью точности определяется с помощью асимптотического соотношения

$$\varphi(\zeta) \approx \frac{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}{2\pi} \zeta^{-1/4} \approx 0,58 \zeta^{-1/4}. \quad (46)$$

Таким образом, глубина риски меняется со временем по закону $h \sim t^{-1/4}$.

^{*}) Это условие означает отсутствие потока атомов в вершине царапины в течение всего процесса сглаживания.

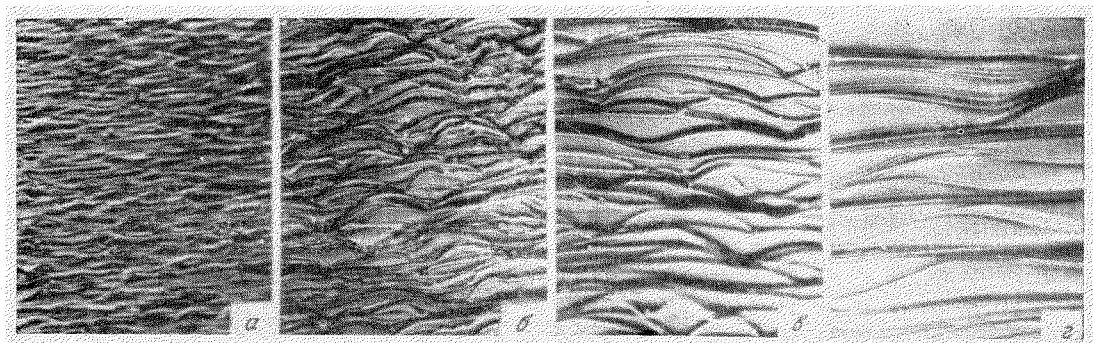


Рис. 18. Кинетика развития «естественнейшой пероховатости» на плоскости (150) каменной соли, $T = 780^\circ\text{C}$.

a) $t=1$ час; б) $t=5$ час; в) $t=6$ час; г) $t=12$ час ($\times 300$)⁴⁸.

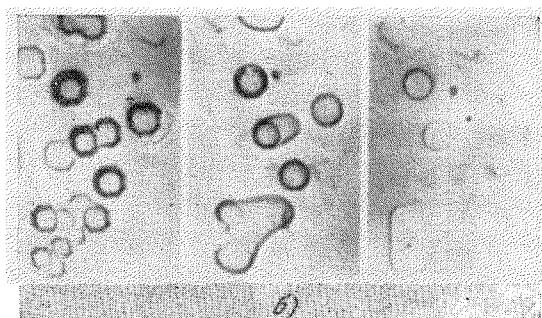
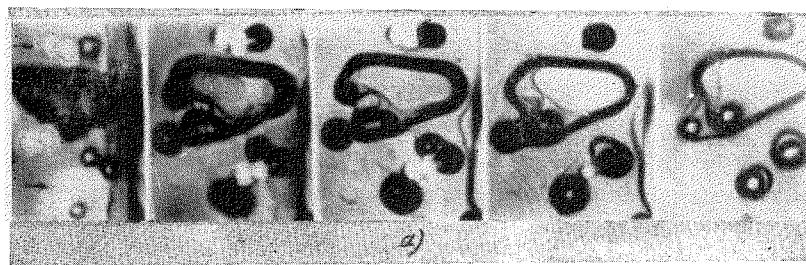


Рис. 19. Последовательные этапы сглаживания выступов (а) и впадин (б) на поверхности монокристалла NaCl ⁵³.

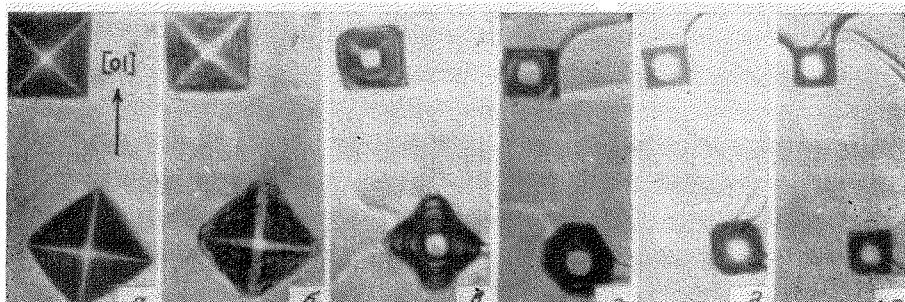
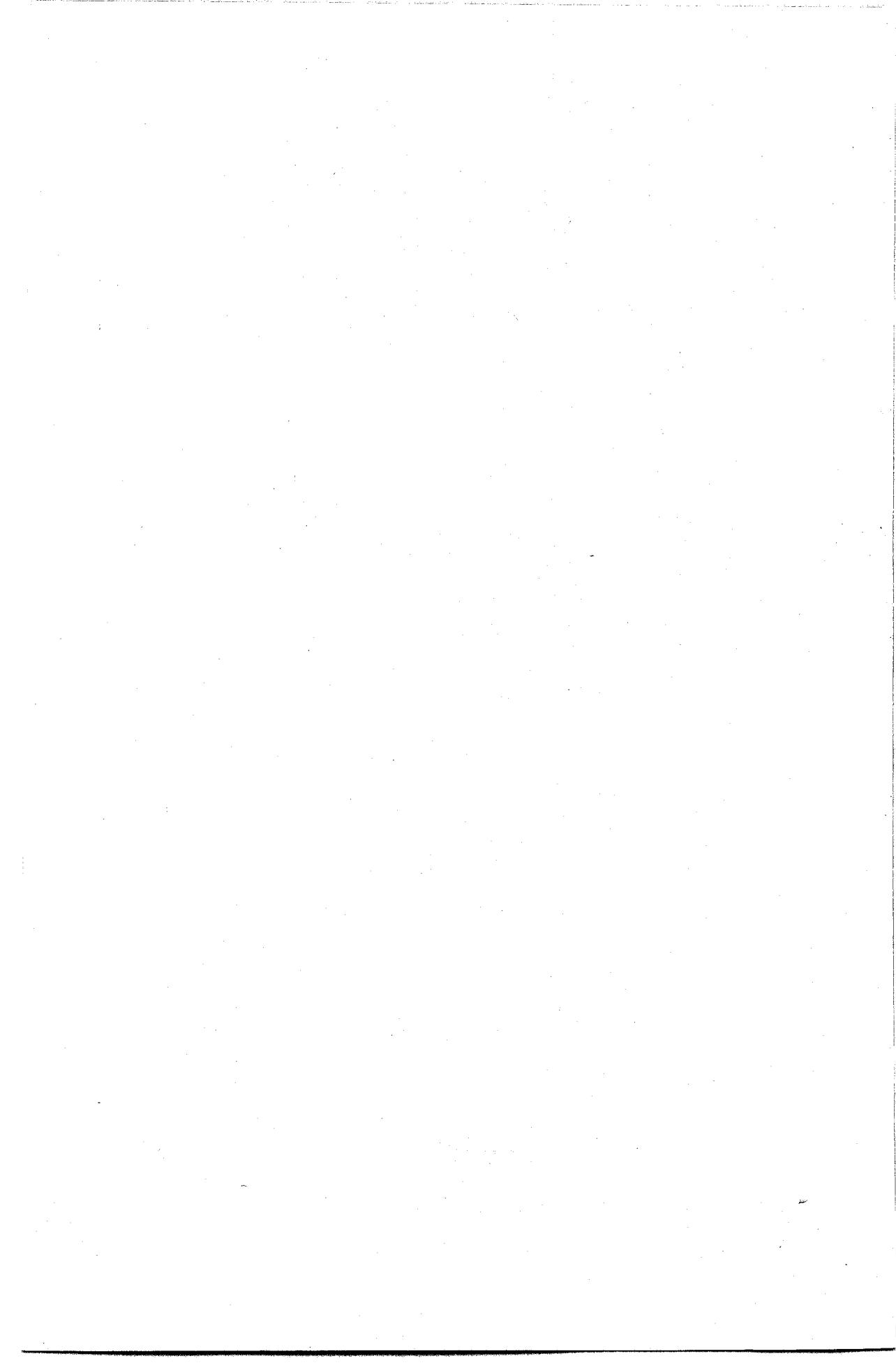


Рис. 20. «Переориентация» и сглаживание следов «укола» с одинаковыми исходными размерами.

$T = 680^\circ\text{C}$, $P = 1$ atm. а) Исходное состояние; б) $t=3$ мин; в) $t=10$ мин; г) $t=50$ мин; д) $t=120$ мин; е) $t=160$ мин⁵⁸.



Заметив, что при $\zeta = 1$, $\frac{h}{h_0} = 1/2$ (рис. 21, а) можно найти время, в течение которого глубина риски уменьшается вдвое (время полузалечивания):

$$t_{1/2} = \frac{l^4}{16B}, \quad (47)$$

и соответственно выражение для коэффициента поверхностной самодиффузии*)

$$D_S = \frac{kT}{16\sigma v^2 n} \frac{l^4}{t_{1/2}}. \quad (48)$$

Таким образом, данные о кинетике сглаживания рисок могут быть использованы для нахождения коэффициента поверхностной самодиффузии без применения радиоактивных изотопов. Более надежно, чем

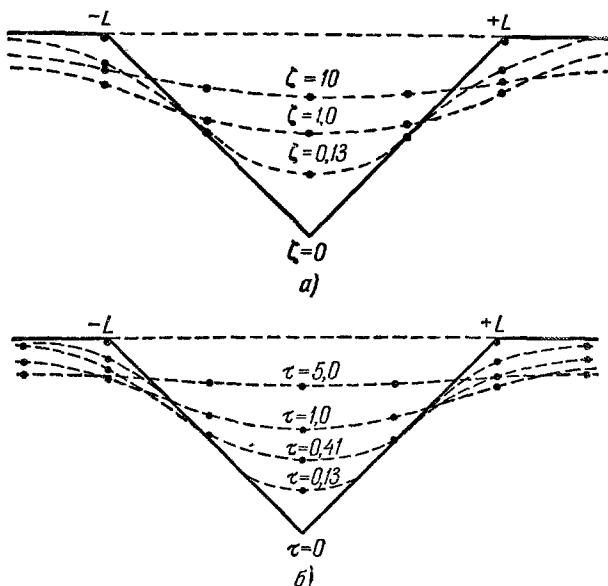


Рис. 21. Последовательность профилей риски при «заличивании» (а) с помощью механизма поверхностной диффузии и (б) «переконденсационного» механизма ⁵⁹.

по формуле (48), величина D_S может быть определена путем совмещения экспериментальной кривой в координатах $\frac{h}{h_0} - t$ с теоретической в координатах $\frac{h}{h_0} - \zeta$. Такое совмещение может быть сделано путем нахождения масштабного множителя, переводящего t в ζ .

В случае, когда залечивание царапины осуществляется с помощью механизма переноса вещества через газовую фазу (когда давление инертного газа мало), уравнение (26) может быть решено с учетом условий

$$\left. \begin{array}{l} Y(x, 0) = Y_0(x), \\ Y'(0, t) = 0. \end{array} \right\} \quad (49)$$

⁵⁹) Разумеется, формула (48), совпадающая с (16), более надежна для определения D_S , а не σ_S , так как σ_S — величина, существенно менее структурно чувствительная и более слабо зависящая от температуры, чем D_S .

Временная зависимость безразмерной глубины царапины в этом случае запишется в виде формулы

$$\frac{h}{h_0} = \Phi(\tau) = \operatorname{erf} \frac{1}{\tau^{1/2}} - \left(\frac{\tau}{\pi} \right)^{1/2} (1 - e^{-1/\tau}). \quad (50)$$

В выражениях (49), (50) $\tau = \frac{4At}{L^2}$ и имеет смысл безразмерного времени.

Зависимость $h(t)/h_0$ от безразмерного времени и характер изменения профиля в рассматриваемом случае изображены на рис. 21, б и 22.

Время полузалечивания в рассматриваемом случае выражается формулой

$$t_{1/2} = \frac{L^2}{4A} = \frac{L^2 (2\pi m)^{1/2} (kT)^{3/2}}{4P\sigma\Omega^2}. \quad (51)$$

Подобно тому, как данные о кинетике сглаживания риски в случае, когда оно осуществляется с помощью механизма поверхностной диффузии, могут явиться источником сведений о величине коэффициента поверхностной диффузии, данные аналогичных опытов в условиях, когда кинетика процесса определяется переносом вещества через газовую фазу, могут явиться источником сведений (при известной равновесной упругости паров) о величине поверхностного напряжения в твердой фазе (σ_S). Величина σ_S в данном случае определяется соотношением (12).

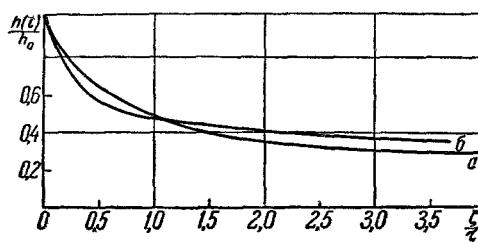


Рис. 22. График зависимости $h(t)/h_0$ от безразмерного времени для случая механизма поверхностной диффузии (а) и «переконденсационного» механизма (б).

Экспериментально кинетика сглаживания поверхностных дефектов, имеющих определенную геометрию, изучалась в нескольких работах⁵³⁻⁵⁸.

В работах⁵⁴⁻⁵⁶ с помощью интерферометрической методики велось наблюдение за процессом сглаживания царапин на поликристаллической меди. Изменяя степень искаженности приповерхностного слоя, авторы работ^{55, 56} установили следующее. В случае, когда приповерхностный слой был сильно деформирован операциями шлифовки и полировки, в процессе высокотемпературного сглаживания профиль царапин остается гладким и со временем форма изменяется так, как это предсказывает расчет, выполненный в предположении, что сглаживание осуществляется с помощью поверхностной миграции. Это обстоятельство является основанием для того, чтобы результаты описываемых опытов были использованы для нахождения коэффициентов поверхностной диффузии (D_S).

Значение величины D_S , найденное по данным сглаживания царапины на поверхности меди, приведены в табл. III.

Строго говоря, представляется несколько удивительным то обстоятельство, что в опытах^{55, 56} в процессе сглаживания, профиль риски остается гладким. Это было бы естественно для царапин, нанесенных на поверхность стекла (см. ниже).

$$\frac{h}{h_0} = e^{-\tau}, \quad (52)$$

где $\tau = \frac{t}{\tau_*}$ безразмерное время.

Таблица III

Данные о коэффициенте поверхностной диффузии на меди
(в $\text{см}^2/\text{сек}$)

T, °C	По данным залечивания царапин 56		По данным о канавках термического травления	
	исходная ширина царапин		по 65	по 62
	4 мк	10 мк		
750	$1,7 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
850	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
930	—	—	—	—
950	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—	—
1035	—	—	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$
1065	—	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$	—

Возможное объяснение описанного наблюдения заключается в том, что приповерхностный слой образца, подвергавшегося шлифовке и полировке, имеет весьма дисперсную структуру. В согласии с этим предположением находятся результаты опытов (рис. 23), когда риска наносилась на образцы, поверхность которых подвергалась обработке различной

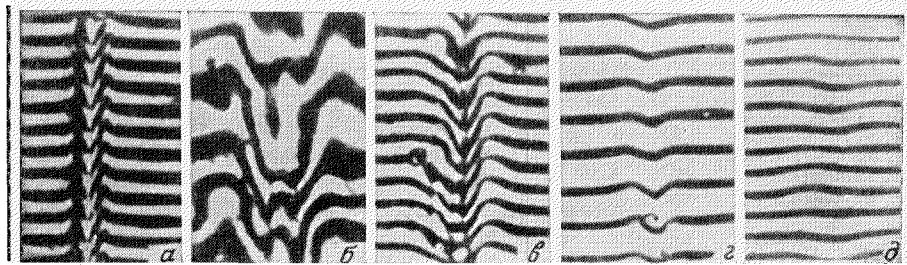


Рис. 23. Залечивание рисок на поверхности медных образцов с различным состоянием приповерхностного слоя.

T=950° С, t=60 мин. а) Исходное состояние; риски наносились на предварительно отожженные шлифы; б) без дополнительной обработки; в) после дополнительной полировки; г) после шлифовки на 3, 4 и 5 № бумаги; д) после обработки резцом и шлифовки и полировки 54.

степени жесткости. Из приведенных интерферометрических снимков видно, что предварительная шлифовка существенным образом определяет характер залечивания, при этом риска на поверхности образцов, подвергавшихся шлифовке, сглаживается более быстро.

Причина температурной устойчивости этой структуры, т. е. устойчивости против процесса собирательной рекристаллизации, может заключаться в частичной разобщенности ее отдельных элементов. Возможная причина, обусловливающая устойчивую разобщенность, заключается в конденсации на границах элементов структуры избыточных вакансий, возникших при отжиге искаженного слоя. Известно, что отжиг пластически деформированных металлов, металлов гальванического происхождения ⁵⁶, а также монокристаллов, подвергнутых деформации ⁶⁰, сопровождается появлением избыточных вакансий с последующей их конденсацией на различного рода неоднородностях структуры. Избыточные вакансы могут появиться также вследствие термического разложения тонких слоев окислов, расположенных на границах элементов структуры приповерхностного слоя. Заметим, что процесс полировки, как правило, сопровождается частичным окислением поверхности.

Обратим внимание на некоторые особенности процесса сглаживания царапины, нанесенной на неискаженную поверхность зерен, различным образом ориентированных по отношению к плоскости шлифа. Как следует

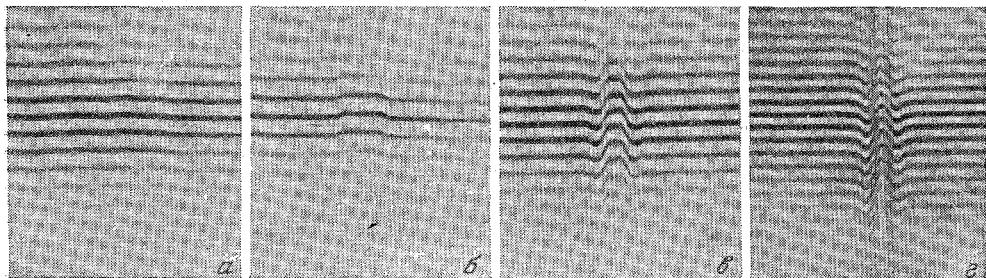


Рис. 24. Зависимость скорости процесса сглаживания царапины на поверхности NaCl от давления инертного газа.

$T = 780^\circ \text{C}$, $t = 15 \text{ мин}$. а) $P = 1 \text{ атм}$; б) $P = 5 \text{ атм}$; в) $P = 15 \text{ атм}$; г) $P = 50 \text{ атм}$.

из опытов, проводившихся на поликристаллических образцах меди⁵⁵ и никеля⁵¹, скорость сглаживания, оказывается, в пределах различных зерен различна. По данным работы⁵¹, если предположить, что причиной наблюдаемого различия в скоростях сглаживания царапин является зависимость коэффициента поверхностной диффузии от ориентации зерен, то D_s на различных зернах изменяется существенно, до двух порядков. Необходимо заметить, что нет достаточных оснований относить данное значение коэффициента диффузии, найденное по сглаживанию профиля царапины, к плоскости, совпадающей с поверхностью образца, так как участком, контролирующим скорость притока вещества в царапину, может быть искривленный участок профиля, где представлен спектр ориентаций.

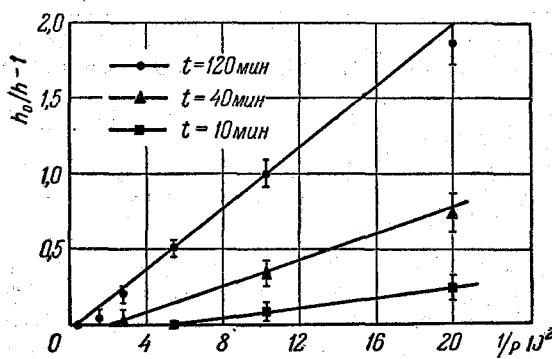


Рис. 25. Зависимость $\frac{h_0}{h} - 1 = \varphi \left(\frac{1}{P} \right)$ ⁵⁰,
 $T = 725^\circ \text{C}$.

На различных участках царапины, нанесенной на поверхность поликристаллического образца меди, никеля^{55, 51}, наблюдаются прямолинейные участки, представляющие собой плоскости с минимальными индексами. Это явление особенно отчетливо выражено на образцах каменной соли, где в вершине риски формируется плоское «дно» (см. 53).

Относительная роль механизмов поверхностной диффузии и переноса вещества через газовую фазу в залечивании поверхностных дефектов экспериментально изучалась на каменной соли. Идея опытов заключалась в искусственном ослаблении роли газового механизма путем изменения давления инертного газа, окружающего образец в процессе отжига. Коэффициент диффузии в газовой фазе (D_g), фигурирующий в уравнении (29), с изменением давления инертного газа изменяется по закону $D_g \sim \frac{1}{P}$. Так, как давление инертного газа легко может быть изменено на много по-

рядков, роль «газового» механизма также будет соответственно значительно изменяться.

Как об этом свидетельствуют опыты^{53, 50} (см. рис. 24), скорость процесса сглаживания царапины резко уменьшается с увеличением давления инертного газа, что и свидетельствует о превалирующей роли механизма переноса вещества через газовую фазу в сглаживании царапины на поверхности NaCl.

Выполнимость соотношения, описывающего кинетику сглаживания царапин с помощью механизма переноса вещества через газовую фазу, иллюстрируют графики рис. 25, 26, где координаты выбраны так, чтобы кинетические зависимости изображались прямыми.

Дополнительные сведения об относительной роли механизмов поверхностной диффузии и переноса вещества через газовую фазу в случае, когда анизотропия коэффициента поверхностного натяжения отчетливо выражена, содержатся в опытах⁵⁸ по сглаживанию следов «уколов» на поверхности монокристаллов каменной соли. В этих опытах было показано, что ограненный след «укола» высокотемпературного отжига в атмосфере собственных паров со временем сглаживается и «переориентируется» в случае, если его исходная ориентация была «невыгодной» с точки зрения минимума поверхностной энергии (рис. 20). «Переориентировалась» следы тех «уколов», грани которых образовывали угол с основными кристаллографическими направлениями [01] и [10].

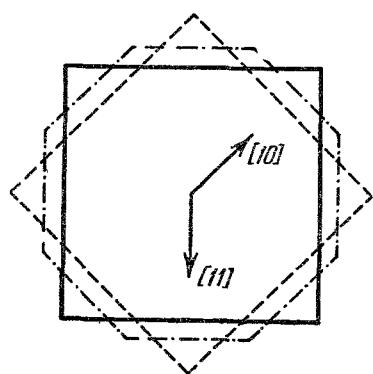


Рис. 27. Схематическое изображение процесса «переориентации» бесконечного колодца квадратного сечения.

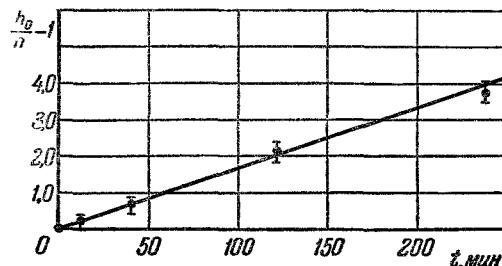


Рис. 26. Зависимость $\frac{h_0}{h} - 1 = \varphi(t)$,
 $T = 725^\circ\text{C}$, $P = 50 \text{ atm}$.

Заметим, что переориентация «укола» есть явление, аналогичное формированию плоского «дна» при заливании царапины, так как «укол» может быть представлен как четырехугольный колодезь, каждый из углов которого есть царапина, перпендикулярная к плоскости (100) (рис. 27). В описываемых опытах было выяснено, что формирование плоского дна (и соответственно явление переориентации) обусловлено поверхностной диффузией атомов. Об этом убедительно свидетельствует независимость скорости процесса «переориентации уколов» от давления инертной атмосферы.

Действительно, крайне невероятно, чтобы атомы, пришедшие в область дефекта из газовой фазы, сразу же выстраивались в плоскости без последующей поверхностной миграции. Скорость сглаживания укола (и соответственно риски) оказалась зависящей от давления инертной атмосферы, т. е. определяемой переносом вещества через газовую фазу.

Механизм вязкого (ньютоновского) течения в основном определяет кинетику сглаживания поверхностных дефектов в аморфных телах. Это экспериментально было показано в работе⁵⁷, где наблюдение велось за

заличиванием царапины на поверхности стекла. Заметим здесь, что весьма простые в экспериментальном отношении опыты по сглаживанию царапин на поверхности аморфного тела могут явиться источником сведений о величине коэффициента вязкости.

V. РАЗВИТИЕ МЕЖЗЕРЕННЫХ КАНАВОК ТЕРМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

1. Обратимся к вопросу о развитии канавок термического травления вдоль линий пересечения межзеренной поверхности с внешней поверхностью образца.

Кинетика развития канавок описывается теми же дифференциальными уравнениями, что и сглаживание царапин. При решении этих уравнений с начальными и граничными условиями должно быть учтено наличие межзеренного поверхностного напряжения.

Вне зависимости от механизма развития канавки угол при ее вершине в случае, когда канавка симметрична относительно межзеренной границы, определяется очевидным соотношением:

$$\sigma_i = 2\sigma_S \sin \beta, \quad (53')$$

где σ_i — поверхностная энергия межзеренной границы.

В общем случае с учетом анизотропии σ_S (53) должно быть записано в виде (см. 101)

$$\sigma_i = \sigma'_S \sin \beta' + \sigma''_S \sin \beta'' - \left(\frac{\partial \sigma'_S}{\partial \beta'} \cos \beta' + \frac{\partial \sigma''_S}{\partial \beta''} \cos \beta'' \right). \quad (53a)$$

В (53) и (53a) σ_i — поверхностная энергия межзеренной границы, σ'_S и σ''_S — поверхностная энергия граничащих зерен (в вершине канавки), β' и β'' — соответственно углы между касательной к профилю канавки в ее вершине и поверхностью образца. Легко видеть, что если пренебречь анизотропией σ_S :

$$\left(\sigma_S = \sigma'_S = \sigma''_S, \frac{\partial \sigma'_S}{\partial \beta'} = \frac{\partial \sigma''_S}{\partial \beta''} = 0 \right),$$

то в случае симметричной канавки ($\beta' = \beta'' = \beta$) (53a) и (53) совпадают. Ниже излагается расчет для случая, когда σ_S изотропно и канавка симметрична.

Рассмотрим вопрос о развитии канавки термического травления в случае, когда оно определяется механизмом поверхностной миграции и переносом вещества через газовую фазу⁶¹. В первом случае стационарный профиль канавки может быть определен, если уравнение (33) решить при следующих условиях:

$$Z(x, 0) = 0, \quad Z'(0 - 0, t) = \operatorname{tg} \beta = C.$$

Второе из условий означает, что угол при вершине канавки определяется величиной межзеренного поверхностного напряжения.

Соответствующее решение выглядит следующим образом:

$$Z(x, t) = -2c (At)^{1/2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2(At)^{1/2}}, \quad (54)$$

где erfc — табулируемый интеграл.

Определяемый соотношением (54) нормализованный профиль канавки в координатах $Y/c = \varphi(x)$ изображен на рис. 28 пунктирной линией⁶¹.

Для удобства сопоставления расчета с экспериментом запишем соотношение, определяющее величину максимальной глубины канавки:

$$h = Z(0, t) = -1,13c (At)^{1/2}. \quad (55)$$

В случае, когда канавка развивается вследствие переноса вещества через газовую фазу, равновесный профиль может быть найден путем решения уравнения (28) при следующих условиях:

$$Z(X, 0) = 0, Z'(0 - 0, t) = \operatorname{tg} \beta = C, Z''(0, t) = 0.$$

В данном случае равновесный профиль канавки определяется уравнением

$$Z(x, t) = C(Bt)^{1/4} \sum_{n=0}^{\infty} a_n U^n, \quad (56)$$

где $U = \frac{x}{(Bt)^{1/4}}$ — безразмерный параметр. Построенный по этой формуле нормализованный профиль канавки изображен на рис. 28 сплошной линией.

Существенное отличие нормализованных профилей канавки в двух рассматриваемых случаях заключается в том, что в случае, когда канавка образуется с помощью поверхности диффузии, на ее берегах возникают выпуклости вследствие переноса вещества из центральной части канавки, которых нет на берегах канавки, образованной путем переноса вещества в газовой фазе. Глубина канавки (h) и расстояние между максимумами на буграх (L) определяются формулами

$$\left. \begin{aligned} h &= 0,973C(Bt)^{1/4}, \\ L &= 4,6(Bt)^{1/4}. \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Заметим, что нормализованные профили канавок определены в предположении, что канавка образуется лишь вследствие перераспределения вещества. Между тем, в реальных поликристаллических телах, имеющих внутренние «источники» вакансий в виде различного рода дефектов, заливающихся при высокой температуре (поры, трещины, дислокации), образующаяся канавка может иметь объем существенно больший, чем тот, который следует из расчета в связи с тем, что по межзеренной границе к канавке будут из объема образца диффундировать избыточные вакансы. Приток вакансий к области формирующейся канавки будет способствовать ее развитию. Это явление исследовано в работе²².

При таких ориентациях зерен относительно поверхности образца, когда анизотропия σ_S отчетливо выражена, роль третьего слагаемого в (53а) может оказаться настолько значительным, что термодинамически оправданным будет развитие не канавки, а бугра. Отчетливо впервые это наблюдал Микура¹¹² на образцах никеля, показав, что при некоторых ориентациях плоскости шлифа относительно двойника отжига, вдоль линии пересечения одной из границ двойника с плоскостью шлифа развивается канавка, а вдоль другой — бугор. Аналогичное наблюдение на золоте было сделано в работе⁵⁴. Интерферометрические данные о форме канавок и бугров на границах двойниковых прослоек, Микура¹¹² использовал для оценок зависимости σ_S от ориентации.

Экспериментально профиль межзеренных канавок термического травления изучался в нескольких работах либо с целью нахождения величины

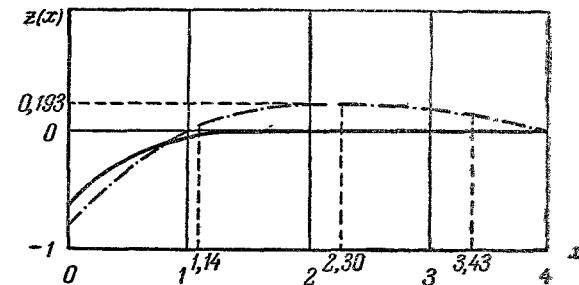


Рис. 28. Нормализованный профиль развивающейся канавки термического травления.

Сплошная линия — вследствие переноса вещества через газовую фазу, пунктирная линия — вследствие переноса вещества за счет поверхности диффузии⁶⁴.

поверхностной энергии на границе между зернами, либо с целью нахождения коэффициента поверхностной диффузии.

Одна из первых работ, в которой форма канавки была использована для нахождения межзеренного поверхностного напряжения, принадлежит Гринафу и Кингу⁶⁶, которые измерили угол при вершине канавки в бикристаллах серебра в зависимости от взаимной ориентации зерен. Применение в качестве образцов бикристаллов обеспечивало симметричную форму канавки. Угол при вершине канавки эти авторы измеряли с помощью оптической методики. Очевидно (см. формулу (53)), в описываемых опытах может быть определено лишь отношение σ_i/σ_S .

Зависимость $\sigma_i = \varphi(\theta)$, где $\theta = 2(2\pi - \beta)$, авторами трактуется как следствие дислокационной структуры границы. Эта группа работ нами не будет обсуждаться, так как это сделано в монографии Д. Маклина⁷¹.

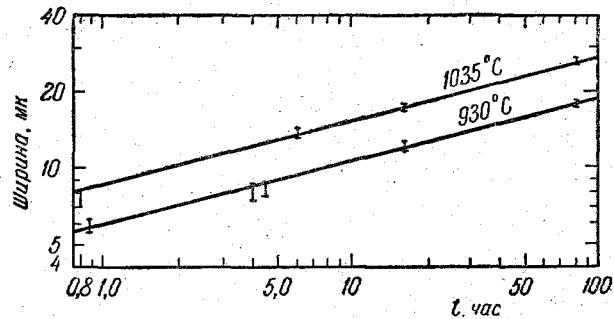


Рис. 29. Зависимость ширины канавки термического травления от времени по данным опытов с бикристаллами меди⁶⁵.

Подробному изучению кинетики развития профиля межзеренных канавок посвящено несколько экспериментальных работ^{62-65, 51}.

В работах^{62, 65} на специально выращенных бикристаллах меди было показано, что экспериментально наблюдаемая кинетика развития канавок согласуется с предсказанный расчетом, в частности, ширина канавки со временем увеличивается по закону $t^{1/4}$ (рис. 29).

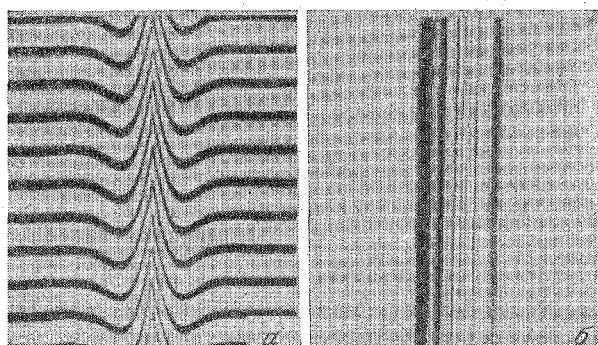


Рис. 30. Интерферометрическое определение профиля канавки⁶⁵.
Интерференционные линии направлены поперек (а) и вдоль (б) канавки.

Юстейн и Райнс⁶⁵ на аналогичных образцах изучили не только размеры канавки, но и ее профиль, который оказался хорошо согласующимся с предсказанным теорией Маллинса. В работе⁶⁵ сведения о профиле канавки были получены с помощью интерферометрической методики (рис. 30).

Сведения о развитии канавок термического травления на поверхности поликристаллической меди были использованы в⁶² для нахождения коэффициента поверхностной диффузии. Найденные величины оказались близко совпадающими с теми, которые были определены по кинетике сглаживания царапин (табл. IV).

Аналогичные опыты были проведены с образцами поликристаллического никеля⁵¹ и соответствующие данные о величине D_S сведены в табл. IV.

Таблица IV

Данные о коэффициенте поверхностной диффузии на никеле⁵¹ (в $\text{см}^2/\text{сек}$)

$T, ^\circ\text{C}$	По данным заличивания царапин		По данным о канавках термического травления
	чистый никель	загрязненный никель	
1200	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	—
1100	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	—
1000	$0,65 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
900	$0,27 \cdot 10^{-6}$	—	—
800	$0,14 \cdot 10^{-6}$	$0,08 \cdot 10^{-6}$	—

В случае специально выращенных бикристаллических образцов обра- зующая канавка термического травления, естественно, имеет симметричную форму. На поверхности реальных поликристаллов, где в соседстве находятся зерна, ориентированные произвольным образом, канавки часто оказываются существенно асимметричными. Эта асимметрия может явиться следствием нескольких причин. Так, например, она может быть обусловлена анизотропией величин σ_S и D_S , которые, как известно, определяют кинетику развития канавок. Представляется, однако, наиболее существенной причиной, обуславливающей асимметрию канавок, неперпендикулярность межзеренной границы к той поверхности, на которой канавка развивается. Об этом, в частности, свидетельствует то, что с увеличением длительности высокотемпературного отжига, сопровождающегося собирательной рекристаллизацией, число асимметричных канавок и степень асимметрии уменьшаются. Это, видимо, связано с тем, что в процессе рекристаллизации все большее число межзеренных границ оказывается расположенным нормалью к поверхности. В этом одна из форм взаимосвязи двух процессов — развития канавок и рекристаллизационного укрупнения зерен приповерхностного слоя.

Развитие канавки термического травления может быть одной из причин, обуславливающих специфическую кинетику рекристаллизационного

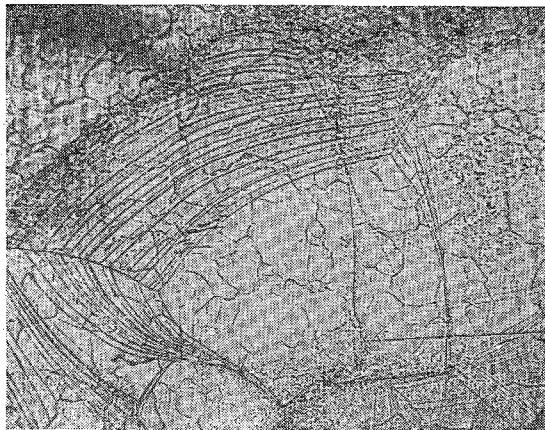


Рис. 31. Скачкообразное смещение границ на поверхности меди⁷⁵.

смещения межзеренных границ, пересекающихся со свободной поверхностью образца. Эта особенность заключается в скачкообразном (прерывистом) смещении границ.

Скачкообразное смещение границ экспериментально наблюдалось во многих работах⁷²⁻⁷⁵. Однозначным свидетельством того, что граница смещается скачкообразно, является одновременное наличие семейства канавок, отстоящих друг от друга на различных расстояниях (рис. 31). Каждая из этих канавок является местом временной остановки движущейся границы.

Скачкообразное смещение границы в процессе рекристаллизационного укрупнения зерен было объяснено Маллинсом⁷⁵ следующим образом. Если граница с осью канавки (с углом при вершине $\pi - 2\beta$) образует угол $\gamma < \pi - \alpha$, то смещение границы термодинамически неподходящим, так как оно должно сопровождаться ее удлинением и соответственно увеличением межзеренной энергии. Поэтому рекристаллизационное смещение границы, которая закреплена в вершине канавки, должно сопровождаться ее изгибом до тех пор, пока не наступит неравенство $\gamma > \beta$, когда отрыв границы от вершины канавки будет сопровождаться ее укорочением. Аналогичный процесс будет происходить в следующем временном месте остановки границы, куда она придет несколько распрямившись, так что $\gamma < \beta$. В каждом из таких временных мест остановки будет развиваться канавка, что иллюстрируется схемой рис. 32.

Прямыми следствием описанного явления торможения движущейся границы канавкой является хорошо известная зависимость размера зерна в тонкой пластинке от ее толщины при толщинах, когда зерно пронизывает пластинку насекомым. В частности, это было показано в работе Бека⁷⁶, где опыты производились на пластинках толщиной до 3 мм. Заметим, что в тонких пленках и пластинках могут быть выращены весьма крупные зерна, если развитая сеть межзеренных границ не единственный признак, по которому пластинка удалена от состояния термодинамического равновесия. В частности, в пластинках, подвергавшихся пластической деформации и отжигавшихся при постоянно действующей малой нагрузке, могут вырасти зерна, линейный размер которых на порядки превосходит толщину пластинок.

Кроме обсужденной причины, процесс торможения рекристаллизации зерен, находящихся вблизи поверхности, может быть также обусловлен и следующим. Если на поверхности зерна сформировалась «естественная шероховатость», то переориентация зерна в процессе рекристаллизации должна сопровождаться потерей того выигрыша энергии, который был связан с наличием ступеней «естественной шероховатости». Это обстоятельство, как было показано в работе⁷⁴, может сказываться не только на размерах «поверхностных» зерен, но и на среднем размере зерен в некотором приповерхностном слое.

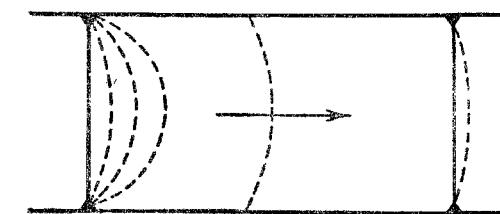


Рис. 32. Схематическое изображение скачкообразного смещения границ в связи с процессом развития канавок.

стализации зерен, находящихся вблизи поверхности, может быть также обусловлен и следующим. Если на поверхности зерна сформировалась «естественная шероховатость», то переориентация зерна в процессе рекристаллизации должна сопровождаться потерей того выигрыша энергии, который был связан с наличием ступеней «естественной шероховатости». Это обстоятельство, как было показано в работе⁷⁴, может сказываться не только на размерах «поверхностных» зерен, но и на среднем размере зерен в некотором приповерхностном слое.

2. Подобно тому, как в месте, где граница зерна пересекает свободную поверхность, возникает равновесная канавка термического травления, в месте встречи линий дислокации с поверхностью образца должно возникнуть отклонение от идеальной гладкости. Кинетика развития ямки термического травления на выходе дислокаций в случае, когда нарушен

равновесие кристалл—газовая фаза, подробно обсуждена в работах Кабреры^{77, 78} и в условиях, когда на поверхности кристалла действуют агрессивные травители, в работах Гилмана и Джонстона⁷⁹. Нас будет интересовать иной случай — появление ямки термического травления в равновесных условиях,— рассмотренный в работе Франка⁸⁰. Согласно⁸⁰, в условиях равновесия в месте пересечения дислокационной линии поверхностью должна возникнуть не ямка, а колодец, осью которого является дислокационная линия. Возникновение такого колодца радиуса r связано с изменением свободной энергии системы:

$$dF = 2\pi\sigma_S dr - \omega 2\pi r dr, \quad (58)$$

где ω — плотность упругой энергии вокруг дислокации.

Из условий $\frac{\partial F}{\partial r} = 0$ следует величина равновесного радиуса колодца

$$r^* = \frac{\mu b^2}{8\pi^2\sigma_S}, \quad (59)$$

где μ — упругий модуль, b — вектор Бюргерса.

О колодце, разумеется, имеет смысл говорить лишь при условии, когда $r^* > \delta$, т. е. $\frac{\mu b^2}{8\pi\sigma_S} > \delta$, или когда вектор Бюргерса $b^* > 2\pi \left(\frac{2\sigma_S \delta}{\mu} \right)^{1/2}$. У поверхности колодец завершается расширением⁸⁰, профиль которого определяется условием

$$\sigma_S \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) = E(r) = \frac{r^* \sigma_S}{r^2}, \quad (60)$$

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны.

Нормализованный профиль выхода колодца изображен на рис. 33.

Заметим, что в случае, когда вектор Бюргерса оказывается меньше чем b^* , в равновесных условиях ни колодец, ни ямка возникать не должны.

3. При обсуждении вопроса о механизме процессов, ведущих к уменьшению суммарной поверхностной энергии, мы неоднократно обращались к выяснению роли поверхностной диффузии. Описанные ранее опыты дают основания несколько уточнить представление о механизме поверхностной миграции атомов, в частности в случае, когда поверхность искажена.

Современным развитием представлений о механизме поверхностной миграции в основном мы обязаны работам Френкеля²⁴. В отличие от того, что имеет место в объеме, где с точки зрения возможности самодиффузионного перемещения все атомы эквивалентны и их перемещения характеризуются определенной энергией активации перемещения, при поверхностной самодиффузии дело обстоит не так. В этом случае следует, имея в виду подвижность атомов, различать несколько групп атомов, подвижность которых определяется различной энергией активации.

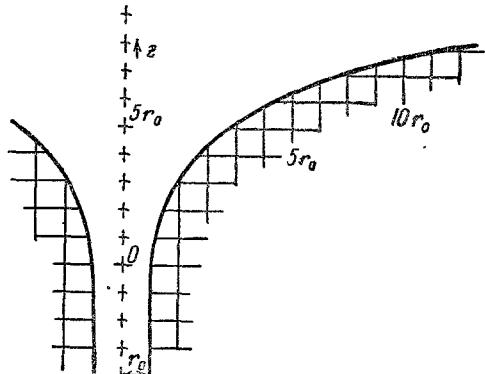


Рис. 33. Нормализованный профиль выхода колодца на поверхности пересечения линии дислокации плоскостью шлифа.

В случае, когда поверхность поликристалла подвергалась шлифовке и полировке, т. е. приповерхностный слойискажался, есть основания предполагать, что экспериментально определяемый коэффициент поверхности диффузии относится, строго говоря, не к собственно поверхности, а к «толстому» приповерхностному слою, который пронизан границами раздела субструктур, дислокационными линиями и др.

Таким образом, видимо, следует различать собственно поверхностную диффузию и «приповерхностную» диффузию, которая осуществляется в слое. Толщина и строение этого слоя зависит от истории образования.

Коэффициент собственно поверхности диффузии должен быть константой вещества, зависящей лишь от температуры, в то время как коэффициент диффузии в приповерхностном слое структурно чувствителен и, следовательно, зависит от характера обработки поверхности, предшествующей диффузионному отжигу.

Изложенные соображения согласуются с описанными ранее опытами по гладканию преднамеренно созданных царапин на поверхности, где в процессе заливания, вопреки анизотропии σ_s , профиль сохранялся гладким, если царапина наносилась на предварительно деформированную поверхность меди.

В пользу разумности представлений о «приповерхностной» диффузии свидетельствуют результаты работы⁸¹, где была предложена и экспериментально осуществлена методика раздельного определения эффективного коэффициента поверхности диффузии и толщины слоя, в котором она осуществляется.

В опытах по поверхностной самодиффузии на железе (с использованием изотопа Fe⁵⁹) было показано⁸¹, что слой, в котором облегчено перемещение атома, имеет толщину порядка сотен атомных слоев. Заметим, что этот результат дает основание предполагать аналогию между структурой приповерхностного слоя и структурой границы между зернами со значительным углом дезориентации.

VI. ЖИДКИЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

1. Одно из следствий общей тенденции к уменьшению свободной поверхности энергии заключается в появлении вблизи температуры плавления на поверхности твердого тела жидкой пленки. Энергетическая целесообразность появления жидкой пленки обусловлена тем, что между величинами σ_L , σ_s и σ_{SL} имеет место неравенство

$$\sigma_s > \sigma_L + \sigma_{SL}. \quad (61)$$

Расчеты величины σ_{SL} , выполненные в конфигурационном приближении^{82, 83}, устанавливают связь междуней и скачком объема при плавлении ($\Delta\varrho/\varrho$), теплотами плавления (Q_p) и испарения (Q_i) в виде соотношения

$$\sigma_{SL} \simeq \frac{4}{9} \sigma_L \left(\frac{\Delta\varrho}{\varrho} \right)^2 + \frac{1}{4} \sigma_L \left(\frac{Q_p}{Q_i} \right)^2. \quad (62)$$

Об слагаемых в формуле (62) величины $\sim 10^{-2} \sigma_L$. В этом же приближении

$$|\sigma_s - \sigma_L| \simeq \frac{Q_p}{Q_i} \sigma_s. \quad (63)$$

Так как $\frac{Q_p}{Q_i} \sim 10^{-1}$, то из (62) и (63) следует справедливость неравенства (61). В пользу справедливости неравенства (61) свидетельствуют также

экспериментальные данные, собранные в табл. V, из которой следует, что величина $q = \sigma_S - (\sigma_{SL} + \sigma_L)$ положительна и ее значение $\sim \sigma_{SL}$.

Таблица V

Металл	σ_S , эрг/см ² ⁸⁹	σ_L , эрг/см ² ⁸⁵	σ_{SL} , эрг/см ² ⁸⁸	q , эрг/см ²
Медь . .	1650	1240	177	233
Серебро . .	1130	930	200	74
Золото . .	1350	1135	215	83

Наличие жидкой пленки на твердой поверхности вблизи температуры плавления является причиной того, что как известно, в обычных условиях кристаллическое тело не может быть перегрето.

Практически перегрев кристалла может быть осуществлен при соблюдении некоторых предосторожностей, как это было, в частности, сделано в опытах Хайкина и Бене⁹⁰, которые осуществили незначительный перегрев оловянной проволочки, искусственно поддерживая ее поверхность при температуре более низкой, чем температура сердцевины.

2. Соображения о термодинамической целесообразности наличия равновесной жидкой пленки на твердой поверхности в области предплавильных температур, а значит, и соотношения (61) экспериментально могут быть проиллюстрированы с помощью простого опыта, идея которого заключается в следующем. Если в непосредственном контакте будут находиться твердая поверхность и расплав, то, очевидно, естественно ожидать, что жидкость будет «наползать» на твердую поверхность, вследствие чего свободная поверхностная энергия понизится. Такой опыт по «наползанию» может быть осуществлен с помощью жидкости, которая легко переохлаждается.

В работах^{15, 92} на стеклянной пластинке расплывалась пленка ментола (толщиной 10—30 мк), который, как известно, допускает значительное переохлаждение и при комнатной температуре (18—20° С) находится выше границы метастабильности. Параллельно к плоскости стеклянной подложки вводилась ментоловая иголочка диаметром ~ 100 мк. При этом у подножия иголочки образовывалось конусообразное утолщение. Это однозначно свидетельствует о том, что утолщение появляется за счет «наползания» жидкого ментола на поверхность твердой ментоловой иглы (рис. 34).

Описанное явление «наползания» жидкости на поверхность твердой фазы может быть, в частности, использовано для объяснения широко известного явления периодической кристаллизации расплавов в тонких слоях^{93, 108, 92}. Явление заключается в том, что тонкая пленка расплава кристаллизуется на аморфной подложке в форме семейств концентрических кругов, которые расположены вокруг центров — зародышей. Эти кольца напоминают волны от брошенного в воду камня. Отдельные кольца в пределах каждого семейства отделены друг от друга кольцевыми пространствами, где подложка практически оголена. Отчетливо явление периодической кристаллизации наблюдалось в опытах, описанных в работе⁹² из которой заимствованы рис. 35, 36.

Причина описанной своеобразной кинетики кристаллизации тонких слоев может заключаться в следующем.

Известно, что кинетика роста кристаллов твердой фазы, возникших в объеме жидкости, существенным образом определяется величиной межфазного поверхностного натяжения. Эта же величина, наряду с переохлаж-

дением жидкости, определяет и критический размер жизнеспособного зародыша. В тех случаях, когда кристаллизуется тонкая пленка жидкости, появляется реальная возможность возникновения дополнительно к границе «растущий кристалл—жидкость» еще одной границы — «растущий кристалл—вакуум». Величина поверхностной энергии на границе «твердая фаза—вакуум» существенно превосходит величину межфазного поверхностного натяжения на границе «кристалл—жидкость», т. е. имеются основания полагать, что появление границы «твердая фаза—вакуум» скажется на кинетике кристаллизации в тонких пленках.

Действительно, появление границы «твердая фаза—вакуум» термодинамически невыгодно, так как связано с ростом величины свободной энергии системы. Заметим, что появление границы «твердая фаза—вакуум» не должно бы иметь места при истинно равновесной кинетике кристаллизации.

В развитии периодической структуры играет существенную роль «наползание» жидкости на закристаллизовавшуюся твердую фазу, граничащую с вакуумом. На поверхность центрального зародыша «наползает» окружающая жидкость, вследствие чего оголится пространство вокруг зародыша. Аналогично будет возникать следующее кольцо. Каждое из концентрических колец не следует рассматривать как результат развития одного зародыша. В пределах каждого кольца имеется много мелких кристалликов, зарождение которых может быть спровоцировано, в частности, с помощью «усиков» из предыдущего кольца *).

Описанное «наползание» жидкости на собственную твердую фазу подобно явлению растекания жидкости эвтектического состава по поверхности контактирующих крупинок чистых компонентов эвтектического сплава, наблюдаемому в опытах по так называемому контактному плавлению ⁹⁴. Как показывает расчет ⁸², растекание эвтектической жидкости является следствием неравенства $\sigma_{A-B} > \sigma_{\theta-A} + \sigma_{\theta-B}$, где σ_{A-B} — поверхностное натяжение на границе контактирующих чистых компонентов эвтектической смеси, а $\sigma_{\theta-A}$ и $\sigma_{\theta-B}$ — соответствующие поверхностные натяжения на границе эвтектической жидкости и компонент. Этот результат расчета согласуется с экспериментально наблюдаемым растеканием жидкости эвтектического сплава по поверхности компонентов.

3. Возможность появления жидкой пленки на кристаллической поверхности может в существенных чертах определить кинетику роста кристалла из газовой фазы. В работах Леммлейна и сотр. ¹⁰⁵ было показано, что вблизи тройной точки скорость роста кристалла из газовой фазы с температурой кристалла меняется не по линейному закону. Возможная причина этого заключается в образовании жидкой пленки, которая является посредником между газовой фазой и кристаллом. Это предположение, согласующееся с общим «правилом ступеней», подтверждается работами Коварского ⁹⁶ и Дуковой ⁹⁷, которые наблюдали появление капель жидкой фазы на поверхности кристалла, растущего в газовой среде. Во многих случаях эти капли ($d \sim 10 \text{ мк}$) исчезали, по-видимому растекаясь по торцу растущей ступени кристалла. В пользу представления о жидкой пленке как о посреднике между газовой средой и растущим кристаллом свидетельствуют наблюдения Клии ⁹⁸, которая при микроскопическом исследовании залечивания трещин на кристаллах льда непосредственно наблюдала появление жидкой пленки.

4. То обстоятельство, что появление жидкой пленки на поверхности кристаллического тела приводит к общему понижению поверхностной

*.) Можно попытаться объяснить наблюдающуюся периодичность процесса кристаллизации ⁹², пользуясь представлением о спонтанном возникновении зародышей ⁹⁵.

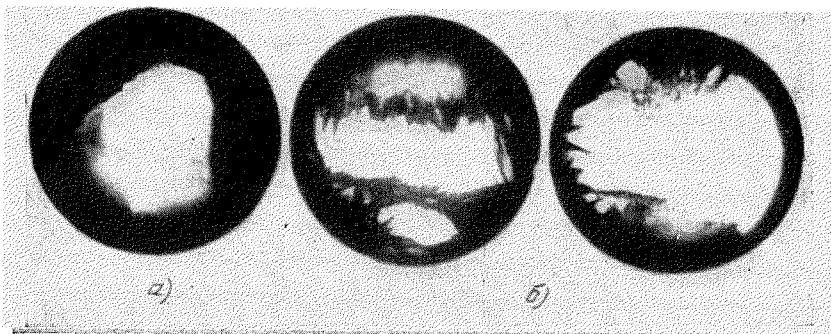


Рис. 34. а) Образование бугорка на игле вследствие эффекта «наполнения» жидкости на твердую поверхность ментола ($\times 30^{15}$). б) Вид пространства, окружающего бугорок ($\times 30^{15}$).

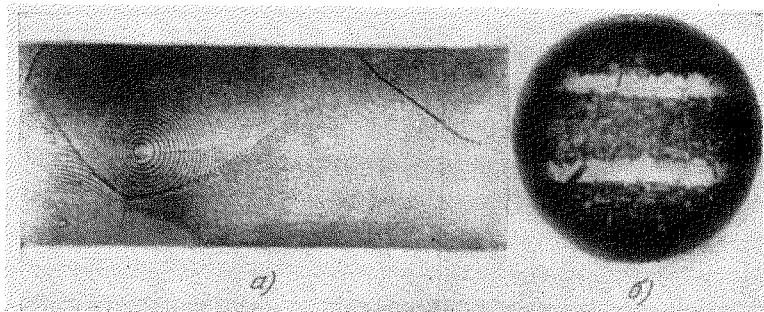


Рис. 35. а) Закристаллизовавшаяся пленка ментола на стекле (натуральная величина). б) Вид пленки ментола при увеличении в 30 раз 92 .

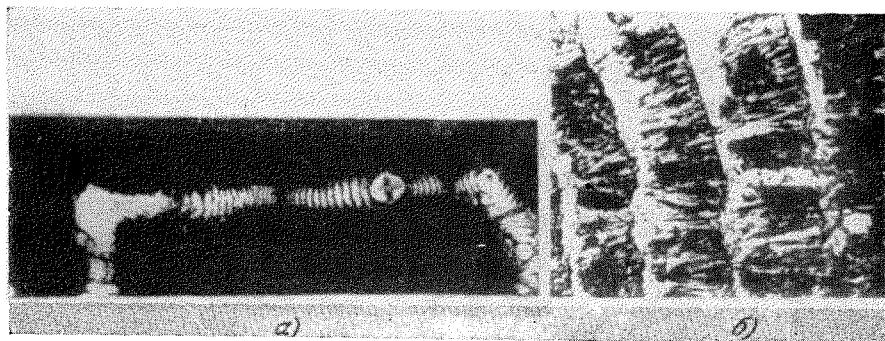
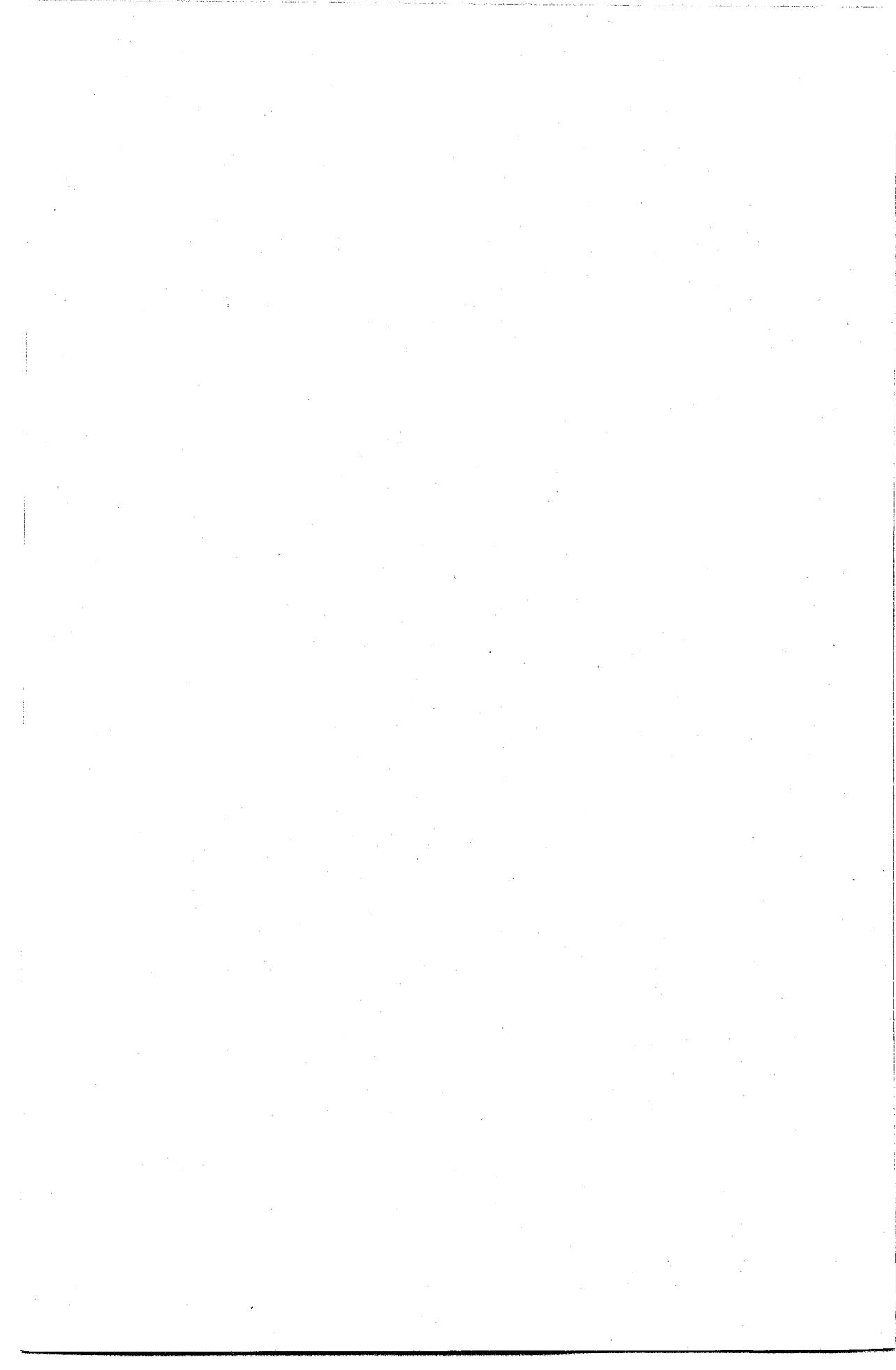


Рис. 36. а) Закристаллизовавшаяся пленка салола на матовом стекле (натуральная величина). б) Вид пленки салола при увеличении в 30 раз 92 .



энергии, является одной из причин того, что температура плавления вещества в виде дисперсного порошка или тонких пленок оказывается пониженной по сравнению с температурой плавления массивного образца. Этот эффект является частным случаем более общего эффекта, экспериментально обнаруженного и обсужденного в работе Бублика и Пинеса ⁹⁹, который заключается в изменении условий фазового равновесия в тонких слоях. Химический потенциал в кристаллической и жидкой пленках толщиной h с учетом поверхностной энергии может быть записан в виде *)

$$\tilde{\mu}_S = \mu_S - \frac{\sigma_S \Omega}{h},$$

$$\tilde{\mu}_L = \mu_L - \frac{\sigma_L \Omega}{h}.$$
(64)

Из условий $\tilde{\mu}_S = \tilde{\mu}_L$ и учитывая, что при малых переохлаждениях $\mu_S - \mu_L = \frac{q\Omega}{T_\infty} \Delta T$, легко получить

$$\Delta T = \frac{2(\sigma_S - \sigma_L)}{qh} T_\infty.$$
(65)

Множитель два в (65) получился вследствие учета обеих поверхностей свободной пленки. В (65) T_∞ — температура плавления массивного образца, $T_\infty - T = \Delta T$ — понижение температуры плавления пленки.

В случае дисперсных частиц сферической формы (с радиусом r) формула, аналогичная (65), записывается сходным образом. Заметим, что могут быть указаны переохлаждения, когда термодинамически целесообразным может оказаться существование слоистой пленки, где между жидкими пленками расположен кристаллический слой ¹⁰⁰.

Экспериментально понижение температуры плавления дисперсных порошков наблюдалось в большом числе работ ^{21, 101-103}.

В частности, в работе Тагаки ¹⁰³ наблюдалось снижение температуры плавления высокодисперсных частиц металла, которые конденсируются на аморфной подложке в вакууме. В ¹⁰³ момент расплавления регистрировался электронографически. Тагаки обнаружил, что частицы свинца, линейный размер которых $\sim 500 \text{ \AA}$, плавились на 7° ниже температуры плавления массивного металла, а имеющие размер $\sim 50 \text{ \AA}$ — на 41° ниже. Плавление тонких конденсированных слоев олова и висмута исследовалось в работе Палатника и Комника ¹⁰⁴, которые наблюдали за слоями конденсата переменной толщины. В согласии с соотношением (65) и результатами Тагаки ими было показано, что температура плавления пленки конденсата, имеющего зернистую (глобуллярную) структуру, убывает с ростом линейного размера частиц (рис. 37 из ¹⁰⁴).

Оценки величины $\Delta\sigma = \sigma_S - \sigma_L$, сделанные с помощью соотношения (65), приводят к разумной величине $\sim 10^2 \text{ эрг/см}^2$.

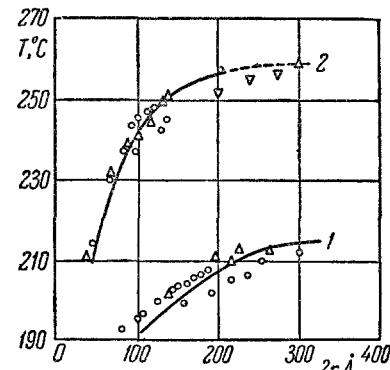


Рис. 37. Изменение температуры плавления пленки конденсата в зависимости от среднего размера частиц.

1 — олово, 2 — висмут ¹⁰⁴.

*) В выражении для $\tilde{\mu}_L$ опущено слагаемое $\sim \frac{\alpha\Omega}{h^3}$ (см. ⁹¹), так как при толщинах $\sim 10^{-6} \text{ см}$ оно мало по сравнению с $\frac{\sigma_L \Omega}{h}$.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из предыдущего изложения, процессы, происходящие на поверхности твердых тел, оказываются существенными во многих явлениях, часть из которых рассматривалась в статье. Последовательное решение практически важных задач из области поведения твердых тел при высоких температурах, частично упомянутых во введении, с необходимостью приводит к обсуждению роли процессов, происходящих на поверхности твердых тел, и, таким образом, дальнейшие исследования этих процессов представляют значительный интерес.

В связи с этим мы хотим указать некоторые задачи, решение которых, на наш взгляд, важно для развития этой области физики твердого тела.

Одна из наиболее важных задач заключается в развитии достоверных методов экспериментального определения поверхностной энергии твердых тел. С помощью ныне существующих методов, строго говоря, можно получить лишь более или менее достоверные оценки, точность которых явно недостаточна для того, чтобы, например, проследить температурную зависимость σ_S .

Значительный интерес может представить изучение процессов, происходящих на поверхности твердых сплавов. Применительно к жидким металлическим сплавам в настоящее время накоплено много сведений, относящихся к адсорбционным эффектам. В частности, прослежены температурные и концентрационные зависимости процесса обогащения поверхностного слоя компонентой, понижающей поверхностное напряжение. В случае твердых сплавов такие сведения практически отсутствуют полностью, а между тем процессы адсорбции на свободной твердой поверхности сплавов должны, видимо, существенно определять такие явления, как развитие трещин при высокотемпературном деформировании сплавов в процессе ползучести, заливание макроскопических дефектов в пористых телах спекание смесей порошковых прессовок и т. д. На поверхности и в приповерхностном слое твердых сплавов могут осуществляться практически несвойственные жидкой фазе кинетические эффекты. Так, можно ожидать, что подобно явлению диффузионной сегрегации одной из компонент раствора, происходящему в сплаве с макроскопической неоднородностью в случае, когда диффузионная подвижность компонент характеризуется различными парциальными коэффициентами объемной самодиффузии^{113, 114, 115}, — на поверхности, изъязвленной выступами и впадинами, будет иметь место явление поверхности диффузионной сегрегации в связи с возможным отличием коэффициентов поверхностной диффузии компонент.

Существенным также является изучение влияния газов, растворяющихся в приповерхностном слое, на величину поверхностного напряжения. Отрывочные, разрозненные сведения по этому вопросу свидетельствуют о том, что такое влияние существенно.

Заметим, что обсуждаемый круг вопросов кроме научного интереса может представить значительный и прикладной, в частности, в связи с принципиальной возможность высокотемпературного сглаживания изъянов поверхности без применения специальной обработки, которая искажает приповерхностный слой. Предварительные опыты свидетельствуют о том, что такая «термополировка» может оказаться результативной.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. Herring, Diffusional viscosity of polycrystalline solid, *J. Appl. Phys.* **21**, № 5, 437 (1950).
2. Я. Е. Гегузин, В. З. Бенгус, Исследование диффузионного крипа металлов и сплавов. I. О диффузионном крипе тонких металлических нитей, *Физ. мет. и металловед.* **1** (1), 269 (1955).

3. A. Z. Pranatis, G. M. Pound, Viscous flow of copper at high temperatures, *J. Metals* 7 (5), 664 (1955).
4. A. P. Greenough, The deformation of silver at high temperatures, *Philos. Mag.* 43, 345 (1952).
5. E. S. Machlin, Creep-ruptures by vacancy condensation, *J. Metals* 8 (2), (1956).
6. Я. Е. Гегузин, Исследование крипа металлов и сплавов. К вопросу о разрушении при диффузионном крипе, *Физ. мет. и металловед.* 7 (5), 742 (1959).
7. G. Tammann, R. Tomke, Die Abhangigkeit der Oberflächenspannung und die Wärme vor Glassen, *Z. anorg. allgem. Chem.* 162, 1 (1927).
8. G. Tammann, W. Rabbe, Die Abhangigkeit der Oberflächenspannung hoch viscoser Flüssigkeiten von der Temperatur, *Z. anorg. allgem. Chem.* 162, 17 (1927).
9. H. Udin, A. J. Shaller and J. Wulff, The surface tension of solid copper, *J. Metals* 1 (2), 182 (1949).
10. А. А. Чернов, Слоисто-спиральный рост кристаллов, УФН 73 (2), (1961).
11. M. J. Fraser, Method for measuring the free energy of solid surface, *Acta Metallurgica* 8 (10), 732 (1960).
12. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О высокотемпературном самозалечивании дефектов поверхности кристаллических тел, ДАН СССР 130 (3), 537 (1960).
13. R. Sill, A. Skapski, Method for the determination of the surface tension of solids from their melting points in thin weldes, *J. Chem. Phys.* 24 (4), 644 (1956).
14. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехиздат, 1957.
15. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Один досвід по міжфазному поверхневому натягу на границі твердої і рідкої фази, ДАН УРСР, № 6, 537, 1955
16. В. Д. Кузнецов, Поверхностная энергия твердых тел. М., Гостехиздат, 1954.
17. J. W. Obreimoff, The splitting strength of mica, *Proc. Roy. Soc. A127*, 290 (1930).
18. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1953, стр. 656—658.
19. И. В. Обреимов и Е. С. Терехов, О прочности слюды на разрыв по плоскости спайности, Исследование по экспериментальной и теоретической физике (памяти О. Ландсберга), М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 159.
20. И. М. Попов, Термометрия и калориметрия, М., изд. МГУ, 1954, стр. 432.
21. R. Fricke, F. R. Meuseg, Über den Wärmeinhalt Zerteilungsgrade des Goldes, *Z. phys. Chem.* A181, 409 (1938).
22. Я. Е. Гегузин и Н. Н. Овчаренко, Л. Н. Паричкая, О взаимодействии вакансий с границами зерен, ДАН СССР, 140 (3), 603 (1964).
23. И. М. Лифшиц и В. Н. Слезов, К теории коалесценции твердых растворов, *Физ. тв. тела* 1 (9), (1959).
24. Я. И. Френкель, О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественная шероховатость естественных граней, *ЖЭТФ* 16 (1), (1948).
25. И. М. Лифшиц и А. А. Чернов, Макроскопические ступени на поверхности кристалла, *Кристаллография* 4 (5), 788 (1959).
26. А. И. Одинг, М. Г. Лозинский, К вопросу о строении зерен металла при высокой температуре, ДАН СССР 86 (4), (1952).
27. П. И. Лукирский, Опыты с монокристаллами каменной соли, ДАН СССР 46 (7), (1945).
28. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О состоянии поверхности металла при высокой температуре, ДАН СССР 99 (3), (1954).
29. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Естественная шероховатость поверхности поликристаллов, М., Изв. АН СССР, ОТН, № 1 (1956).
30. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О рельефе металлических порошков, *Физ. мет. и металловед.* 8 (1), (1959).
31. М. Г. Лозинский, Высокотемпературная металлография, М., Машгиз, 1957.
32. R. Shuttlworth, The thermal etching of metals, *Metallurgica* 38 (225), 125 (1948).
33. A. J. W. Mooge, The influence of surface energy of thermal etching, *Acta Metallurgica* 6, 293 (1958).
34. E. N. S. Andrade and R. F. J. Randall, The thermal etching of single crystal cadmium, *Proc. Phys. Soc. B63* (363), 198 (1950).
35. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О «естественной шероховатости» поликристалла, Изв. АН СССР, ОТН, № 3 (1960).
36. Г. Г. Леммелейн, К теории залечивания трещин в кристалле и о равновесной форме отрицательного кристалла, ДАН СССР 89 (2), (1953)

37. М. О. Клия, Получение равновесной капельной системы кристалл — раствор, ДАН СССР 100 (2), (1955).
38. Я. Е. Гегузин, О форме пор, возникающих при взаимной диффузии металлов, ДАН СССР 100 (2), (1955).
39. А. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, Zinc diffusion in Alpha Brass, Metals Technol., 2071 (1946).
40. F. W. Young, A. T. Gwatthemy, Development of facets spirals and pits on copper crystal by heating to high temperatures and high vacua, J. Appl. Phys. 31 (2), 225 (1960).
41. S. Melinix, Etchpits and dislocation along grain boundaries, sliplines and polygonization walls, Acta Metallurgica 2 (6), (1954).
42. E. Menzel, Zelbstdiffusion auf der Kupferfläche, Z. Phys. 132, 508 (1952).
43. P. Evans, The thermal etching of titanium, Acta Metallurgica 5, 342 (1957).
44. C. G. Dunn, J. L. Walter, On the thermal etching of silicon iron, Acta Metallurgica 7 (9), (1959).
45. И. А. Одиг и М. Г. Лозинский, К вопросу о строении зерен металла при высокой температуре, ДАН СССР 84 (4), (1952).
46. E. D. Hondros, A. J. W. Moore, Thermal etching of silver surface parallel to {110} planes, Acta Metallurgica 7 (7), (1959).
47. E. D. Hondros, A. J. W. Moore, Evaporation and thermal etching, Acta Metallurgica 8 (9), (1960).
48. Я. Е. Гегузин, В. В. Корякина, Л. А. Харитонова, Кристаллография (в печати).
49. W. W. Mullins, Flattening of nearly plane solid surface due to capillarity, J. Appl. Phys. 30 (1), (1959).
50. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О механизме и кинетике нивелировки дефектов на поверхности кристаллов со значительной анизотропией коэффициента поверхностного напряжения, Кристаллография 7 (4), (1961).
51. J. M. Blakely, H. Mukura, Surface self diffusion measurements on nickel by the mass transfer method, Acta Metallurgica 9 (1), (1961).
52. B. Chalmers, R. King, R. Shuttlesworth, The thermal etching of silver, Proc. Roy. Soc. A193, 465 (1948).
53. Я. Е. Гегузин и А. А. Шпунт, Исследование процесса высокотемпературного самозалечивания макродефектов на поверхности монокристаллов каменной соли, Кристаллография, вып. 4 (1959).
54. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О термическом травлении двойников октика в золоте, ФТГ (в печати).
55. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О процессе «самозалечивания» дефектов, преднамеренно созданных на поверхности поликристаллической меди, ФММ 9 (4), (1960).
56. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Л. Н. Парцикая, VIII. О характере нивелировки рисок наискаженной поверхности поликристаллической меди, Физ. мет. и металловед. 11 (6), (1961).
57. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, VII. О роли вязкого течения при сглаживании неровностей на поверхности твердого тела, Физ. мет. и металловед 11 (5), (1961).
58. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, III. О кинетике залечивания следов «кукол» на поверхности монокристаллов каменной соли, Кристаллография 7 (2), (1961).
59. Я. Е. Гегузин, И. О. Куллик, Расчет кинетики и самозалечивания «преднамеренно» созданных дефектов на поверхности твердых тел, Физ. мет. и металловед. 9 (3), (1960).
60. Р. И. Гарбер, В. С. Коган, Л. М. Поляков, Рост и растворение пор в кристаллах, ЖЭТФ 35 (6), (12), (1958).
61. W. W. Mullins, Theory of thermal grooving, J. Appl. Phys. 28 (3), (1957).
62. W. W. Mullins, P. G. Shewmon, The kinetics of grain boundary grooving in copper, Acta Metallurgica 7 (3), 163 (1959).
63. N. A. Gostein, F. N. Rhines, Absolute interfacial energies of {001} tilt and twist grain boundaries in copper, Acta Metallurgica 7 (5), 319 (1959).
64. H. Mukura, An interferometric study of grain boundary grooves in tin, Acta Metallurgica 3 (5), 436 (1955).
65. N. A. Gostein, F. N. Rhines, Evidence for the surface diffusion mechanism of thermal grooving in copper, Acta Metallurgica 7 (3), 224 (1959).
66. A. P. Greenough, R. King, Grain boundary energies in silver, J. Inst. Metals 8 (1951).
67. W. Shockley, W. Read, Quantitative predictions from dislocation models of crystal grain boundaries, Phys. Rev. 75 (4), 692 (1949).
68. W. Read, W. T. Shockley, Dislocation models of crystal grain boundaries, Phys. Rev. 78 (3), (1950).

69. A. A. Hendrickson, E. S. Machlin, A thermal etching technique for revealing dislocation in silver, *Acta Metallurgica* 3 (1), (1955).
70. A. P. Gereenough, Grain boundaries and sintering, *Nature* 166, 904 (1950).
71. Д. Маклин, Границы зерен в металлах, М., Металлургиздат, 1960.
72. М. Г. Лозинский, К вопросу о миграции границ зерен аустенита, *ДАН СССР* 82, № 1 (1951).
73. И. А. Одинг, М. Г. Лозинский, С. Г. Федоров. О перемещении границ зерен нагретого металла, *ДАН СССР* 91 (1), 75 (1953).
74. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Рекристаллизация в приповерхностном слое, *Изв. АН СССР, ОТН*, № 2 (1956).
75. W. W. Mullins, The effect of thermal grooving of grain boundary motion, *Acta Metallurgica* 6, 414 (1958).
76. R. Beck, M. Holzworth, P. Sperry, *Trans. Amer. Inst. Min. (metal.) Eng.* 180, 163 (1949).
77. Н. Кабрера, М. Левин, К дислокационной теории испарения кристаллов, в сб. «Элементарные процессы роста кристаллов», М., ИИЛ, 1959.
78. У. Бартон, Н. Кабрера и Ф. Франк, Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей, в сб. «Элементарные процессы роста кристаллов», М., ИИЛ, 1959.
79. Дж. Гилмап, У. Джонстон и Дж. Сирс, Образование ямок травления на дислокациях в кристаллах фторида лития, в сб. «Элементарные процессы роста кристаллов», М., ИИЛ, 1959, стр. 249.
80. F. C. Frank, Capillary equilibria of dislocated crystal, *Acta Crystallogr.* 4, 497 (1951).
81. Я. Е. Гегузин, Г. Н. Ковалев, А. М. Ратнер, Метод определения коэффициентов поверхностей само- и гетеродиффузии в кристаллических телах, *Физ. мет. и металловед.* 10 (1), (1960).
82. Б. Я. Пинес, Межфазное поверхностное напряжение у металлов и сплавов, *ЖТФ* 22 (12), 1985 (1952).
83. Б. Я. Пинес, Адсорбция, поверхностное напряжение и энергия смешения двойных металлических сплавов, *ЖТФ* 22 (12), 1908 (1952).
84. G. Antonow, *J. Chem. Phys.* 5, 372 (1907).
85. A. Skapski, A theory of surface tension of solids. I, *Acta Metallurgica* 4 (6), 576 (1956).
86. B. H. Alexander, M. H. Dawson and H. P. Kling, Deformation of gold wire at high temperature, *J. Appl. Phys.* 22, 439 (1951).
87. A. Skapski, R. Billups, A. Rooney, Capillary cone method for determination of surface tension of solids, *J. Chem. Phys.* 26 (5), 1350 (1957).
88. D. Turnbull, Isothermal rate of solidification of small droplets of mercury and tin, *J. Chem. Phys.* 18 (5), 768 (1950).
89. A. J. Shaller, An article in structure and properties of solid surface, Chicago University Press, 1953, стр. 123.
90. С. Э. Хайкин, Н. П. Бене, О явлении перегрева твердого тела, *ДАН СССР* 23 (1), (1939).
91. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1951.
92. Н. Н. Овчаренко, К вопросу о кинетике кристаллизации тонких слоев на чужеродных аморфных подложках, *Тр. хим. ф-та и НИИХимии Харьковского госуниверситета* 14, 66 (1956).
93. Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михалев, Физико-химические периодические явления, М.—Л., изд. АН СССР, 1938.
94. Д. Д. Саратовкин, П. А. Савиццев, Капиллярные явления при контактном плавлении кристаллов, *ДАН СССР* 80 (4), (1951).
95. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкости, изд. АН УССР, 1956.
96. L. Kowarski, Sur la croissance des cristaux minces, *J. Chem. Phys.* 2 (5), 303 (1935).
97. Е. Д. Дукова, Участие капель жидкой фазы в процессе роста и испарения кристалла, *Кристаллография* 3 (5), (1958).
98. М. О. Клия, К вопросу о заливании трещин в кристаллах льда, *Кристаллография* 4 (2), (1952).
99. А. И. Бублик, Б. Я. Пинес, Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках, *ДАН СССР* 87 (2), (1952).
100. Б. Я. Пинес, А. И. Бублик, Высокотемпературный электронограф, *ЖТФ* 24 (6), (1954).
101. C. Herring, Surface tension as a motivation for sintering, *Phys. of Powder Met.*, N. 4, 1951.
102. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1930, стр. 465

103. М. J. Takagi, Phys. Soc. Japan **9**, 359 (1954).
104. Л. С. Палатник, Ю. Ф. Конник, Исследование температуры плавления тонких конденсированных слоев, Физ. мет. и металловед. **9** (3), (1960).
105. Г. Г. Леммлейн, Е. Д. Дукова, А. А. Чернов, Рост кристаллов из паров вблизи тройной точки, Кристаллография **5** (4), (1960).
106. J. Sawai, M. Nichida, Über die Schrumpfungskraft der Blattmetall bei hoher Temperatur, Z. anorg. Chem. **190**, 375 (1930).
107. G. Tammann, W. Boehme, Die Oberflächenspannung von Gold Lamellen, Ann. d. Phys. **12**, 820 (1932).
108. А. В. Шубников, Как растут кристаллы, М.—Л., изд. АН СССР, 1935.
109. Б. Дерягин, Измерение удельной поверхности пористых и дисперсных тел по сопротивлению течению разреженных газов, ДАН СССР **53** (7), 627 (1946).
110. E. R. Hayward, A. P. Greenough, The surface energy of solid nickel, J. Inst. Metals **88**, 217 (1960).
111. J. H. Hollomon, D. Turnbull, Образование зародышей при фазовых превращениях, Успехи физ. металлов (сб. статей), т. 1, 1956, стр. 304.
112. H. Mukura, The variation of the surface tension of nickel with crystallographic orientation Acta Metallurgica **9** (6), 570 (1961).
113. G. C. Kuczynski, G. Matsumura and B. D. Cullity, Segregation in homogeneous alloys during sintering, Acta Metallurgica **8**(3), (1960).
114. Я. Е. Гегузин, Диффузионный крип двухкомпонентных твердых растворов замещения, Физ. мет. и металловед. **7** (4), (1959).
115. Б. Я. Пинес, А. Ф. Сиренко, Прямой и обратный эффект Френкеля, ЖТФ **28** (8), (1958).
116. B. Y. Dergagnin, N. A. Krotova, V. V. Karasshev and Y. M. Kirillova, Second Int. Cong. Surf, Act. III, 406 (1957).
117. В. Д. Кузнецов и П. П. Тетерин, Поверхностная энергия твердых тел, М., Гостехиздат, 1955.
118. John P. Gilman, Direct Measurements of the surface energies of crystals, J. Appl. Phys. **31** (2), 2208 (1960).
119. R. Euerse and J. Gilman, Proc. Soc. Exper. Stress Anal. 1960 (см. ¹¹⁸).
120. К. Мазанец и Е. Каменская, Измерение поверхностного натяжения на границах зерен аустенита, Физ. мет. и металловед. **12** (1), (1961).
121. G. W. Sears, An absolute measurement of copper-copper interfacial free energy **21** (7), 721 (1950).
122. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, М., Металлургиздат, 1955.
123. Р. И. Гарбер, С. С. Дьяченко, Исследование процессов спекания электрохимической меди, ЖТФ, **22** (7), 297 (1952).
124. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, М., Изд. АН СССР, 1948.
125. М. Г. Шаскольская, Ван Ян-вэнь и Ги Шу-чжао, О возникновении дислокаций при распространении и слиянии трещин в ионных кристаллах, Кристаллография **6** (4), 605 (1961).
126. И. М. Лифшиц, Теория диффузионно-вязкого течения кристаллических тел, ЖЭТФ (в печати).
127. И. М. Лифшиц, Я. Е. Гегузин, О механизме и кинетике «заливания» изолированной поры в кристаллическом теле, ФТТ (в печати).